NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. H. LE CHATELIER,

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A L'ÉCOLE DES MINES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

NOMINATIONS ET TITRES DIVERS.

1869. — Reçu premier à l'École Polytechnique.
1871. — Élève-Ingénieur des Mines.
1875. — Licencié ès sciences physiques et chimiques.
1877. — Professeur de Chimie générale à l'École des Mines.
1882. — Répétiteur de Chimie à l'École Polytechnique.
1882. — Chargé par intérim du cours d'Agriculture à l'École des Mines.
1884. — Présenté en première ligne par le Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique pour la place de professeur de Chimie.
1884. — Examinateur de passage à l'École Polytechnique pour la Chimie.
1885. — Membre du Comité des Arts chimiques de la Société d'Encouragement pour l'Industrie.
1887. — Professeur de Chimie industrielle à l'École des Mines.
1887. — Docteur ès sciences physiques et chimiques.
1892. — Prix Jérôme Ponti.
1893. — Adjoint temporairement à la Commission des substances explosives.
1894. — Porté sur la liste des candidats présentés par la Section de Chimie pour remplacer M. Fremy.
1895. — Membre étranger de la Société des Sciences des Pays-Bas.
1895. — Prix La Caze.
1897. — Vice-Président de la Société de Minéralogie.
1897. — Vice-Président de la Société chimique.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. H. LE CHATELIER.

Mes travaux scientifiques se groupent autour de deux directions assez divergentes à première vue : la Mécanique chimique et la Chimie industrielle. Mais, en fait, ces deux branches de la Chimie présentent des points de contact nombreux ; les lois de la Mécanique chimique régissent non moins rigoureusement les phénomènes mis en œuvre dans l'industrie chimique, que les réactions étudiées dans les laboratoires scientifiques.

Avant d'exposer d'une façon détaillée mes différentes recherches, je mentionnerai, dans une courte Introduction, celles d'entre elles qui me semblent les plus importantes, soit par leur caractère de nouveauté, soit par la généralité des résultats auxquels elles ont conduit.

J'ai formulé une série de lois relatives à la Mécanique chimique, intéressantes par ce fait qu'elles embrassent tous les phénomènes chimiques, et qu'un certain nombre d'entre elles sont absolument rigoureuses; tout fait qui semble en contradiction avec l'une d'entre elles a certainement été mal observé.

Loi des facteurs de l'équilibre chimique. — L'expérience avait fait reconnaître que l'état d'équilibre d'un système chimique dépendait généralement de la température, de la pression, de la masse relative des corps en présence; mais on n'avait encore à ce sujet aucune loi

précise. J'ai démontré, en partant des principes indiscutés de l'Énergétique, que :

La condition nécessaire et suffisante pour que la variation d'une grandeur inhérente à un système chimique fasse varier son état d'équilibre est que cette variation nécessite, pour être produite par une cause extérieure au système,[1] *une consommation de puissance motrice et qu'elle puisse, en même temps, résulter du seul accomplissement de la réaction chimique envisagée.*

C'est-à-dire que la température, la pression, la concentration des corps en réaction sont nécessairement des facteurs de l'équilibre chimique, la force électromotrice dans les cas de réactions s'effectuant dans des conditions où elles peuvent dégager de l'électricité. Par contre, les actions de présence, de quelque nature qu'elles soient, n'ont aucune influence sur l'état définitif d'équilibre. Il est aussi impossible de renverser le sens d'une réaction par l'action de présence d'un microbe ou d'une cellule convenablement choisie que par l'intervention de la mousse de platine.

Loi du déplacement de l'équilibre chimique. — L'expérience avait montré que, dans les phénomènes de vaporisation (Lavoisier) et dans les phénomènes de dissociation (Van't Hoff), l'équilibre se déplace par le fait d'une élévation de température dans le sens de la réaction qui correspond à une absorption de chaleur. C'est un cas particulier d'une loi beaucoup plus générale que j'ai déduite des principes de l'Énergétique.

Toute variation de l'un des facteurs de l'équilibre tend à produire une variation de l'état d'équilibre dans un sens tel qu'il en résulte une variation de sens contraire du facteur considéré.

Toute augmentation de pression tend nécessairement à provoquer la réaction dans le sens correspondant à une contraction; toute augmentation de la concentration d'un des corps provoque la réaction qui fait disparaître une partie de ce corps. L'expérience avait été impuissante jusque-là à reconnaître la généralité de cette loi et *a fortiori* à en établir la nécessité.

Loi de l'équilibre isochimique. — Quand un système est en équilibre chimique dans des conditions de pression et de température données, il est possible de faire varier cette température et cette pression de façon que cet état d'équilibre ne soit pas troublé. J'ai démontré, en partant toujours des principes fondamentaux de l'Énergétique, que la condition à laquelle doivent satisfaire ces variations simultanées de pression et de température est donnée par l'équation

$$\frac{L}{t}\,dt + ApV\,\frac{dp}{p} = 0,$$

dans laquelle L est la chaleur latente de réaction et pV le travail résultant du changement de volume correspondant. Jusqu'ici ce problème n'avait été traité que dans le cas exceptionnel des systèmes à tensions fixes de dissociation. La démonstration que j'ai donnée s'applique indifféremment à tous les cas et en particulier à celui des systèmes homogènes qui est le plus intéressant.

Loi de solubilité. — Cette loi, contrairement à ce qui a lieu pour les trois précédentes qui sont rigoureusement exactes, n'est qu'approchée. Elle est exprimée par l'équation

$$i\,\frac{ds}{s} + 500\,L\,\frac{dt}{t^2} = 0,$$

dans laquelle i est l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur de la dissolution. C'est la première formule de la solubilité des corps qui ait été déduite de considérations théoriques. Elle a été le point de départ des travaux bien connus de MM. Van t'Hoff et B. Roozeboom sur le même sujet. Une des conséquences les plus importantes de cette loi de la solubilité est que chaque état différent d'un corps a une courbe de solubilité distincte. Ce fait donne l'explication de la sursaturation.

Théorie du regel. — La théorie classique du regel suppose des alternatives de compression et de décompression, qui n'existent ni dans la nature ni dans les expériences du laboratoire destinées à mettre en évidence le regel. J'ai donné de ces phénomènes une nouvelle théorie, déduite comme la précédente des principes de l'Énergétique, mais

supposant seulement l'existence de différences dans la compression que supportent simultanément la glace solide et l'eau liquide, condition qui est toujours réalisée.

La même théorie donne l'explication de l'agglomération des dépôts meubles qui ont donné naissance aux couches sédimentaires de l'écorce terrestre.

Au cours de mes recherches de science industrielle, j'ai découvert quelques faits nouveaux qui ont été le point de départ d'études scientifiques ou d'applications pratiques intéressantes.

Mesures des températures élevées. — J'ai le premier donné, pour la mesure des températures élevées, des procédés qui réunissent à la fois la précision et la simplicité indispensables pour un usage courant. Ces procédés, en particulier celui du couple thermo-électrique, sont à peu près les seuls employés aujourd'hui en France et à l'étranger. Les avantages de mon pyromètre électrique ont été établis définitivement par les travaux de Holborn et Wien en Allemagne, de Holman aux États-Unis. J'ai ouvert ainsi un nouveau champ d'études aux chimistes et ai rendu possibles les travaux si nombreux qui se poursuivent depuis quelques années sur la chimie des métaux. Les auteurs les plus autorisés de ces travaux, MM. Osmond, Austen, Arnold, Howe ont, à maintes reprises, signalé les services que j'ai ainsi rendus d'une façon indirecte aux études métallurgiques.

Durcissement des mortiers. — J'ai donné la théorie générale du durcissement des mortiers en partant des lois générales de la solubilité que j'avais précédemment établies. La cristallisation des hydrates qui se forment pendant la prise, résulte d'une dissolution passagère des corps mis au contact de l'eau qui ont une solubilité beaucoup plus grande qu'après hydratation. Il se forme momentanément une solution sursaturée qui laisse aussitôt déposer des hydrates cristallisés. Ce mécanisme de la cristallisation est une condition *sine quâ non* du durcissement. Toute hydratation qui n'a pas été précédée d'une dissolution passagère est, au contraire, une cause de désagrégation comme on l'observe dans l'extinction de la chaux.

En même temps j'ai précisé la nature des réactions chimiques qui se produisent dans le durcissement des mortiers usuels : plâtre et ciment.

Le plâtre cuit n'est pas, comme on le croyait, du sulfate de chaux anhydre, mais un hydrate défini $SO^3CaO + 0,5H^2O$. Dans les ciments la réaction principale n'est pas, comme on le croyait, un simple phénomène d'hydratation, mais un dédoublement d'un silicate tribasique en hydrate de chaux et silicate monocalcique.

Dilatation de la silice. — J'ai découvert dans le quartz une transformation allotropique à 570°, intéressante au point de vue théorique parce que c'est le premier changement semblable connu dans lequel il n'y ait pas de changement corrélatif de la symétrie cristalline.

Cette transformation allotropique est accompagnée d'un accroissement brusque des dimensions du quartz et aux températures supérieures le coefficient de dilatation devient négatif. J'ai observé, dans toutes les variétés de silice cristallisée, des anomalies de dilatation semblables, soit à la même température que le quartz pour la calcédoine, soit à des températures différentes pour la tridymite et pour une variété spéciale de silice obtenue par calcination, à une température très élevée, de la calcédoine.

Ces faits donnent l'explication des difficultés presque insurmontables que l'on rencontre dans la fabrication de certains produits céramiques; ils ont été le point de départ d'études importantes qui se poursuivent aujourd'hui de différents côtés sur cette question de pratique industrielle.

Alliages. — Les idées les plus confuses et les plus contradictoires régnaient au sujet de la constitution des alliages métalliques que l'on assimilait tantôt à des verres, tantôt à des combinaisons définies sans donner aucune preuve à l'appui de l'une ou l'autre de ces hypothèses. En m'appuyant tant sur mes expériences personnelles de fusibilité des alliages que sur des recherches variées faites par des savants anglais qui n'avaient pas jusqu'ici été coordonnées, j'ai montré que la constitution des alliages pouvait être rattachée à trois types distincts :

1° Juxtaposition de cristaux des métaux constituants (alliage plomb-étain);

2° Juxtaposition de cristaux d'un des deux métaux avec une combinaison définie des deux métaux (alliage cuivre-antimoine);

3° Mélange isomorphe des métaux constituants (alliage fer-nickel) ou d'un métal avec une combinaison (bronze, laiton).

Ces idées ont été confirmées par les expériences faites depuis sur le même sujet par MM. Charpy et Gautier, Heycock et Neuville, R. Austen.

Combustion des mélanges gazeux (en commun avec Mallard). — Nous avons étudié d'une façon systématique les principaux phénomènes qui se rattachent à la combustion des mélanges gazeux : limite d'inflammabilité, température d'inflammation, vitesse de propagation de la flamme, pression explosive, dissociation, refroidissement des gaz brûlés. Ces expériences ont porté sur des mélanges variés renfermant, comme gaz combustibles : l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le méthane, le gaz d'éclairage, le sulfure de carbone; et comme comburants : l'air, l'oxygène, le bioxyde d'azote, le chlore.

Le résultat le plus important de ces recherches a été de déterminer les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées, données qui permettent aujourd'hui de calculer *a priori* la température des différentes flammes et la puissance des explosifs.

Explosifs (en commun avec Mallard). — Nous avons, sous les auspices de la Commission des substances explosives, étudié à ses différents points de vue la question du tirage des coups de mines en présence du grisou. Nous avons trouvé un nouveau type d'explosif à base de nitrate d'ammoniaque qui présente un grand degré de sécurité. Ces explosifs sont employés en France dans toutes les mines à grisou; ils n'ont pas encore occasionné un seul accident, tandis qu'autrefois avec la poudre noire le tirage des coups de mines était responsable de deux tiers des accidents de grisou.

Énergétique. — Je terminerai ce résumé sommaire des plus importants de mes Travaux en rappelant des recherches auxquelles j'attache un certain intérêt bien qu'elles aient été peu appréciées en général.

L'exposé classique de la Thermodynamique, tel qu'il est fait depuis les travaux de Clausius, a pour premier objet l'établissement de deux

notions abstraites, l'*énergie* et l'*entropie*, dont l'usage continuel dans les raisonnements est une cause d'obscurité constante, parfois même d'erreurs graves. A force de spéculer sur des fonctions mathématiques, on finit par perdre complètement de vue les phénomènes réels que l'on est censé étudier. Depuis quelques années, à la suite des derniers travaux de Helmholtz et surtout de Gibbs, on ne s'arrête plus aux deux notions qui viennent d'être rappelées; on ne s'en sert plus que comme intermédiaire pour arriver à définir une nouvelle fonction mathématique, le potentiel thermodynamique, qui est utilisée dans toutes les applications de la Thermodynamique aux Sciences expérimentales et en particulier à la Chimie.

Or ce potentiel thermodynamique donne la mesure de ce que Carnot avait appelé la *puissance motrice*. J'ai pensé que l'on pourrait simplifier considérablement l'exposé de la Thermodynamique ou d'une façon plus générale de l'*Énergétique*, en faisant dès le début converger tous les raisonnements vers la notion de puissance motrice. Pour cela, je démontre successivement que cette puissance motrice est une grandeur mesurable; que sa variation, dans une suite de transformations réversibles, ne dépend que de l'état initial et final, et je passe de là à l'expression de sa mesure.

Au cours de cette Étude, j'ai, sans avoir eu connaissance des travaux antérieurs de quelques mois de M. Meyerhofer et de M. Ostwald, montré que l'expression de chaque sorte de puissance motrice peut se décomposer en un produit de deux facteurs dont l'un correspond à la pression et l'autre au changement de volume qui sont les deux facteurs en question dans le cas du travail de compression des gaz. Dans le même ordre d'idées, j'ai montré la correspondance des différentes lois de conservation : *masse* dans les phénomènes chimiques, *centre de gravité* et *quantité de mouvement* en Mécanique, *quantité d'électricité* et *entropie* dans les phénomènes physiques.

Enfin, j'ai montré l'analogie de toutes les formules d'équilibre avec celles que l'on déduit en Mécanique du théorème du travail virtuel.

MÉCANIQUE CHIMIQUE.

La Mécanique chimique, entrevue au commencement de ce siècle par Berthollet, a été définitivement fondée, il y a trente ans, par M. Berthelot et H. Sainte-Claire Deville qui, par leurs recherches sur l'éthérification et la dissociation, ont mis en évidence la notion nouvelle de l'équilibre chimique. Leurs travaux ont été le point de départ d'expériences et de considérations théoriques nombreuses; mais les nouveaux résultats obtenus, loin d'éclairer ce sujet, l'avaient, par leur contradiction, rendu de jour en jour plus obscur.

J'ai le premier, en France, de ce chaos dégagé un certain nombre de lois rigoureuses dont j'ai donné l'énoncé précis avec les démonstrations expérimentales et théoriques. J'avais été précédé, il est vrai, dans cette voie par un savant mathématicien américain, Willard Gibbs, qui, s'il n'avait pas énoncé d'une façon bien nette les mêmes lois, avait au moins donné des formules algébriques qui les contenaient implicitement. Mais je ne connaissais pas ce travail qui, aujourd'hui encore, n'est guère connu que de nom en France. Il n'y a peut-être pas une demi-douzaine de personnes qui l'aient parcouru un peu attentivement et je doute qu'il y en ait une seule qui l'ait lu complètement. Il a, par contre, été connu plus tôt des chimistes hollandais, auxquels il paraît avoir été expliqué par le professeur Van der Waals qui n'a cependant rien publié sur ce sujet. Tel aurait été le point de départ des études de Dynamique chimique de Van t'Hoff qui ont été publiées à la même époque que les miennes, tantôt les précédant, tantôt les suivant à quelques semaines d'intervalle.

Pour établir ces lois, j'ai toujours suivi la même marche : j'ai comparé d'abord entre elles les expériences antérieurement faites en discutant le degré d'exactitude qu'elles comportaient; puis, j'ai institué de nouvelles expériences pour élucider les inductions premières;

enfin, je les ai rattachées aux lois fondamentales de l'Énergétique, dont elles sont toutes, en somme, des applications particulières.

Voici ces lois :

Première loi. — *Des facteurs de l'équilibre chimique.*

Les conditions dont dépend l'état d'équilibre d'un système chimique sont celles dont la variation, pour être produite par une cause antérieure au système, exige une dépense de puissance motrice et puisse en même temps résulter du seul accomplissement de la réaction envisagée, c'est-à-dire que la pression, la température, la force électromotrice, l'état des corps en réaction, leur condensation individuelle sont des facteurs de l'équilibre, tandis que les actions de présence, c'est-à-dire celles de corps qui reviennent finalement à leur état initial, ne sont pas des facteurs de l'équilibre.

Au point de vue expérimental, on connaissait déjà d'une façon bien nette le rôle des deux facteurs : *température* et *force électromotrice*.

En ce qui concerne la *pression*, les avis étaient partagés; quelques savants admettaient que, dans les systèmes homogènes, l'état d'équilibre est indépendant de la pression.

On ne s'était jamais préoccupé de l'influence de *l'état des corps*. Je l'ai mise en évidence par mes expériences sur la dissociation de l'hydrate de chlore en présence de l'eau et de la glace, sur la solubilité des différents états allotropiques de l'iodure de mercure.

En ce qui concerne les phénomènes de dissolution, cette influence nécessaire de l'état des corps permet de prévoir que chaque état différent (état allotropique, état d'hydratation, état solide ou fondu) d'un même corps doit avoir une courbe de solubilité distincte. Un corps n'a donc pas une courbe de solubilité unique comme on l'admettait jusqu'ici, mais une série de courbes différentes.

Cette différence de solubilité des divers états d'un même corps donne l'explication immédiate de la sursaturation. Une dissolution sursaturée est une solution saturée d'une variété du corps considéré non stable dans les conditions actuelles de l'expérience. La solution sursaturée de sulfate de soude est une solution saturée du sel anhydre.

L'influence de la *condensation*, ce que H. Sainte-Claire Deville appelait l'*action de masse*, était connue comme une possibilité, mais non

comme une nécessité. De nombreuses expériences de ce savant et celles de M. Lemoine sur l'acide iodhydrique, en ont donné des exemples très nets. On admettait cependant, et l'on enseigne souvent encore aujourd'hui, que la décomposition des sels par l'eau est indépendante de la concentration de leur dissolution. J'ai montré l'influence nécessaire de la condensation de tous les corps en réaction par des expériences sur la décomposition du sulfate de mercure, du chlorure d'antimoine, du chlorhydrate de chlorure cuivreux qui ont précisément été instituées pour établir, au point de vue expérimental, la généralité de cette loi.

Les *actions de présence* et, en particulier, les ferments et microbes sont sans influence sur l'état d'équilibre. Il est impossible de renverser le sens d'une réaction par l'emploi d'un microbe convenable. Il est impossible, par exemple, de faire de l'urée avec du carbonate d'ammoniaque et de l'eau par la simple action de présence d'un microbe ou d'une cellule convenablement choisie.

Enfin j'ai montré, au point de vue théorique, ce qui n'avait pas été fait jusque-là, que cette loi est une conséquence nécessaire des principes fondamentaux de l'Énergétique. La nier conduit nécessairement à admettre la possibilité du mouvement perpétuel.

Deuxième loi. — *De l'équivalence des systèmes chimiques.*

Deux systèmes en équilibre avec un troisième sont en équilibre entre eux et réciproquement.

Cette loi est une généralisation de la loi du point triple de Thomson. J'en ai donné plusieurs vérifications expérimentales dans mes expériences sur la décomposition du chlorure d'antimoine, sur la dissociation de l'hydrate de chlore, etc.

Dans le cas de la dissolution, cette loi de l'équivalence des systèmes chimiques montre que deux états différents d'un même sel ont à leur température de transformation la même solubilité, de même que l'eau et la glace ont à leur point de fusion la même tension de vapeur. Il en résulte que les différentes courbes de solubilité se coupent nécessairement à la température de transformation. Par suite, l'écart entre les solubilités de deux états d'un même sel sera d'autant plus grand que la température sera plus éloignée de celle de transformation.

Troisième loi. — *Du sens du déplacement de l'équilibre chimique.*

Toute variation de l'un des facteurs de l'équilibre chimique tend à produire la transformation chimique du système dans une direction telle qu'il en résulte une variation de sens contraire du facteur considéré, c'est-à-dire qu'une élévation de température provoque la transformation du système chimique dans le sens correspondant à une absorption de chaleur, une élévation de pression dans le sens correspondant à une diminution de volume, etc.

Cette loi, d'une importance capitale pour les applications pratiques de la Chimie, était implicitement contenue dans les formules de Gibbs; elle n'avait cependant pas été énoncée par lui, ni reconnue par ses lecteurs, même parmi ses compatriotes; dans les publications américaines, cette loi porte mon nom. Van t'Hoff l'avait bien énoncée pour le cas particulier de la température, mais d'une façon incomplète qui semblait la mettre en défaut dans le cas des phénomènes de dissolution. J'en ai donné de nombreuses vérifications expérimentales, empruntées principalement aux phénomènes de dissolution sur lesquels je reviendrai plus loin, et aussi à des expériences faites en commun avec M. Mallard, sur les transformations allotropiques de la boracite, de l'iodure d'argent, du sulfate de potasse.

Cette loi, comme les précédentes, s'établit en démontrant que sa négation entraînerait la possibilité de réaliser le mouvement perpétuel. Elle donne la condition de stabilité de l'équilibre.

Quatrième loi. — *De l'équilibre isochimique.*

Quand un système est en équilibre chimique, il est possible de faire varier simultanément plusieurs de ses facteurs de façon à ne pas altérer cet état d'équilibre. J'ai montré que la condition nécessaire et suffisante était que ces variations soient liées par la relation

$$425\,L\,\frac{dt}{t} + pV\,\frac{dp}{p} + 0,109\,e\,I\,\frac{de}{e} = 0,$$

dans laquelle p, t, e sont les pressions, températures et force électromotrice actuelles et L, pV, eI la chaleur, le travail, l'énergie électrique latente de réaction.

Cette formule déduite des seuls principes de l'Energétique est abso-

solument rigoureuse ; elle n'était antérieurement connue que pour un cas particulier, celui des systèmes à tensions fixes de dissociation; j'en ai le premier donné la démonstration pour le cas général, comprenant les systèmes chimiques homogènes avec ou sans mélange de gaz inertes.

Cette formule, au nombre de ses applications importantes, a permis de démontrer que, dans les explosifs, la dissociation n'intervenait pas pour limiter la pression, comme on l'avait souvent pensé. Elle m'a permis également de calculer la dissociation de la vapeur d'eau en partant des constantes de la pile à gaz.

Cinquième loi. — *De l'équilibre des systèmes à tensions non uniformes (Théorie du regel).*

Dans les applications habituelles de la Thermodynamique, on n'envisage que des systèmes à tensions uniformes, c'est-à-dire ayant dans toutes leurs parties la même pression ou la même température. Pratiquement, il n'en est pas toujours ainsi, par exemple, dans le cas de fragment de glace, de cristaux de neige comprimés par leur poids ou autrement et mouillés avec de l'eau liquide qui n'est pas comprimée. Ce sont là les conditions habituelles du regel, aussi bien dans les glaciers que dans les expériences de laboratoire. J'ai montré que, dans ce cas, la relation qui lie les variations de pressions aux variations de température dans l'état d'équilibre est de même forme que celle de l'équilibre isochimique d'un système à tensions uniformes

$$425\,L\frac{dt}{t} + pV\frac{dp}{p} = 0,$$

avec cette seule différence que V est, dans ce cas, le volume de la glace, tandis que, dans le précédent, il ne représente que la différence entre le volume de la glace et celui de l'eau. L'abaissement du point de fusion de la glace résultant d'une surpression donnée est dix fois plus grand que dans le cas d'une pression uniforme.

Les morceaux de glace comprimés fondent pour aller se regeler dans les intervalles vides en fuyant ainsi devant la pression. Cette théorie du regel échappe aux difficultés que soulève la théorie classique qui, partant d'une pression uniforme, ne peut expliquer le

regel que par des variations alternatives de pression purement fictives. La théorie nouvelle que j'ai donnée explique, sans aucune difficulté, l'agglomération de la neige dans les glaciers, la soudure de deux blocs de glace maintenus pressés l'un contre l'autre, le passage d'un fil tendu à travers un morceau de glace. La même théorie donne la raison de l'agglomération dans le sol des bancs de calcaire et de gypse qui s'étaient primitivement déposés à l'état pulvérulent. J'ai pu, au laboratoire, sur des sels plus solubles, réaliser en quelques semaines des agglomérations comparables à celles qui se sont produites dans la nature au cours des siècles.

Sixième loi (approchée). — *De l'équilibre des systèmes gazeux.*

Un système gazeux en équilibre chimique à une pression et une température données reste en équilibre quand, sans changer la pression ni la température, les quantités de chaque gaz varient de façon que leur condensation individuelle (nombre de molécules dans 100 molécules du mélange) soient liées par la relation

$$\sum n \frac{dc}{c} = 0,$$

dans laquelle c est la condensation d'un des gaz du mélange, et n le nombre de molécules de ce gaz qui intervient dans la réaction d'équilibre. Cette formule a été établie par M. Gibbs en partant d'une hypothèse relative à l'entropie des mélanges, puis par M. Van t' Hoff en employant des parois fictives qui permettraient de séparer par voie réversible les différents gaz d'un mélange. J'en ai donné une nouvelle démonstration qui n'exige aucune hypothèse et ne s'appuie que sur les lois expérimentales connues du mélange des gaz et des tensions de vapeur.

L'artifice qui sert de base à cette démonstration consiste à faire sortir, par voie réversible, les corps du mélange en les faisant cristalliser par un refroidissement suffisamment intense.

Cette formule, rapprochée de la précédente, donne la loi générale approchée de l'équilibre des systèmes gazeux à toute température. La formule obtenue ainsi, appliquée à l'acide carbonique, par exemple, est

$$\sum n \log P + \log \frac{C^n}{C^{n'} C^{n''}} + 500 \int L \frac{dt}{t^2} = \text{const.}$$

J'ai pu donner certaines vérifications expérimentales de cette formule générale en utilisant les expériences que j'avais faites, en commun avec M. Mallard, sur la dissociation de l'acide carbonique, et surtout mes recherches sur l'hydrate de chlore (p. 43).

Septième loi (approchée). — *Des tensions fixes de vaporisation et de dissociation.*

La loi de Clapeyron, appliquée aux tensions fixes de vaporisation et de dissociation, conduit, quand elle est intégrée en négligeant la variation de la chaleur latente, à l'expression approchée

$$\log p + 500 \frac{L}{t} = \text{const.}$$

On sait depuis longtemps que, pour les phénomènes de vaporisation, le quotient $\frac{L}{t}$ et, par suite, la valeur de la constante sont sensiblement indépendants de la nature du corps considéré. J'ai montré qu'il en était de même pour les phénomènes de dissociation et que de plus la constante avait dans les deux cas la même valeur. De telle sorte qu'il suffit de connaître la chaleur latente de décomposition d'un corps pour pouvoir connaître *a priori* les conditions de sa dissociation.

J'ai donné des vérifications expérimentales de cette loi dans l'étude détaillée que j'ai faite de la dissociation du bioxyde de baryum, du carbonate de chaux, du plombate de chaux. En appliquant la même méthode, j'ai pu déterminer, *a priori*, des conditions dans lesquelles l'argent, réputé jusque-là inoxydable, pouvait se combiner directement à l'oxygène, et l'expérience a pleinement vérifié ces prévisions.

Huitième Loi (approchée). — *De la dissolution.*

J'ai le premier donné une relation entre la solubilité des corps et la variation de la température

$$i \frac{ds}{s} = \frac{L}{t^2} dt.$$

Cette formule, souvent attribuée à M. Van t'Hoff, n'a été publiée par lui que trois mois après moi; il indique, en note, dans son Mémoire, le renvoi au numéro des *Comptes rendus*, dans lequel j'ai donné cette

formule. Sa démonstration, différente quant à la forme, est, au fond, équivalente à la mienne. Il en a seulement donné le premier des vérifications expérimentales en utilisant des expériences déjà publiées que je ne connaissais pas.

Cette équation approchée des courbes de solubilité donne des renseignements utiles sur leur forme générale. Elle montre d'abord que ces courbes ne peuvent pas se réduire à des droites raccordées par des segments de courbes, comme on l'a parfois avancé. Les régions pseudo-rectilignes sont des points d'inflexion qui résultent de la forme logarithmique de la fonction. Les différentes courbes se coupent suivant des angles que la formule, quoique approchée, permet cependant de calculer d'une façon rigoureuse :

$$\frac{\tang \alpha}{\tang \alpha'} = \frac{L}{L'}.$$

Le rapport des tangentes aux points d'intersection est exactement égal au rapport des chaleurs de dissolution. Le coefficient approché i de la formule disparaît, en effet, quand on fait la division membre à membre.

D'après la formule, la forme normale d'une courbe de solubilité, dans le cas simple d'un mélange de deux corps qui ne se combinent pas entre eux, comprend deux branches présentant un point d'inflexion du côté des grandes concentrations en se rapprochant du corps fondu pur, et une asymptote vers les températures nulles du côté des solutions très diluées. Ces deux branches se limitent à leur point d'intersection mutuel. Antérieurement à mes recherches, M. Etard avait déjà signalé, mais sans les rattacher à aucune idée théorique, deux courbes de solubilité semblables : celle de l'azotate et celle du chlorate de potasse. J'ai donné un grand nombre d'exemples de courbes semblables dans mes expériences sur la fusibilité des mélanges salins (p. 49).

Lorsque la chaleur de dissolution peut changer de signe dans un certain intervalle de températures, ce qui est le cas du plus grand nombre des sels dissous dans l'eau, la courbe, après s'être rapprochée asymptotiquement des axes de température, s'en écarte passagèrement de nouveau de façon à présenter une sorte de bosse. Suivant les cas, ce

renflement correspondra à une température observable ou non. Pour le sulfate de chaux, cette particularité, qui indique une solubilité indépendante de la température, correspond à la température de 32°. Pour l'hydrate de chaux, le sulfate de soude anhydre, cette zone correspondrait aux températures inférieures à 0°.

Des résistances passives. — La notion de réversibilité, si clairement formulée par H. Sainte-Claire Deville, avait été rapidement perdue de vue par quelques-uns de ses continuateurs. On rattachait indistinctement à la dissociation toutes les réactions limitées, et il en était résulté une grande confusion dans la notion de l'équilibre chimique. J'ai, à maintes reprises, insisté sur le rôle des résistances passives en Chimie qui y jouent un rôle analogue à celui qu'ont, en Mécanique, le frottement et surtout la viscosité. Même dans les phénomènes d'équilibre véritable, l'intervention parfois masquée des résistances passives entraîne, dans la mesure, des erreurs analogues à celles que l'on commettrait dans la détermination de la verticale au moyen du pendule si l'on ignorait l'existence du frottement. Pour appeler l'attention sur ces faits, j'avais proposé de distinguer l'équilibre chimique proprement dit et le *repos chimique;* la stabilité de ce dernier état est due aux résistances passives : il est le point de départ des transformations irréversibles.

Récemment, M. Duhem, reprenant les mêmes idées, a proposé le mot de *faux équilibre* dans un sens identique à celui que j'avais donné au mot *repos chimique*.

Les actions de présence et les innombrables procédés mis en œuvre pour réaliser en Chimie les réactions directement possibles ont pour effet de tourner ou de détruire les résistances passives de la même façon que l'huile, où les mouvements vibratoires annulent l'effet du frottement dans les organes mécaniques.

Exposé des principes fondamentaux de l'Énergétique.

L'étude de la Mécanique chimique a appelé mon attention sur les principes fondamentaux de la Thermodynamique qui lui servent de base. Il m'a semblé que, sans toucher à ces principes dont l'exacti-

tude est aujourd'hui au-dessus de toute discussion, il pouvait y avoir avantage à en modifier l'exposé classique. Quand on a surtout en vue les applications d'une science générale aux phénomènes concrets particuliers, il y a intérêt à débarrasser complètement l'exposé de cette science de toute hypothèse sur la nature intime des phénomènes, quel que soit l'intérêt historique de ces hypothèses. Il est certain que l'assimilation de la chaleur à une force vive moléculaire a été un guide précieux pour Clausius et l'a conduit à la notion de conservation de l'énergie. Il n'en résulte pas que, dans l'exposé définitif de la science de l'énergie, on doive conserver indéfiniment la trace de ces hypothèses directrices; il est préférable de se rattacher le plus directement possible à l'observation des faits.

Pour cela, je fais complètement abstraction de la notion d'énergie et fais reparaître systématiquement en son lieu et place la notion d'une réalité bien plus concrète de *puissance motrice* vers laquelle Sadi Carnot avait tout d'abord fait converger la nouvelle science de la chaleur. Enfin, j'insiste, plus qu'on ne fait habituellement, sur les analogies de tous les phénomènes naturels (calorifiques, électriques, chimiques, mécaniques). Cela est indispensable pour la claire compréhension des phénomènes chimiques; cela est aussi plus conforme à la réalité des faits dans lesquels la chaleur et le travail ne s'isolent pas des autres phénomènes similaires, comme le laisserait supposer l'exposé habituel de la Thermodynamique.

De la puissance motrice et de ses échanges. — Un examen même très superficiel de la plupart de nos opérations industrielles (production du travail, de l'électricité, etc., par les chutes d'eau, par les machines à vapeur, par les moteurs à gaz, par les piles, etc.), montre que ces opérations peuvent se décomposer en deux parties bien distinctes et même opposées : développement d'un premier phénomène qui pourrait se produire spontanément et indépendamment du second (descente de l'eau, chute de chaleur du foyer au condenseur, combustion des gaz, dissolution du zinc dans l'acide) et d'un second phénomène (élévation d'un poids, compression d'un gaz, charge d'un accumulateur) qui présente le double caractère suivant : d'abord de ne pouvoir se produire indépendamment du premier phénomène, et, en outre, de

pouvoir, une fois produit, changer spontanément de sens, se produire en sens inverse de façon à jouer alors le même rôle que le premier phénomène envisagé. Dans toutes les opérations semblables, il y a échange entre deux systèmes de corps en présence d'une certaine propriété qui est perdue par l'un des systèmes et gagnée par l'autre : *celle de pouvoir se transformer directement, soit isolément, soit en provoquant dans un autre système une transformation inverse. Cette propriété sera appelée* puissance motrice [1]; sa notion comprend à la fois une idée de causalité et une idée de réciprocité.

De la destruction de la puissance motrice. — Les transformations spontanées d'un système, lorsqu'elles se produisent isolément sans provoquer dans un autre système une transformation inverse, amènent une destruction de puissance motrice, puisque le système considéré perd la sienne sans qu'aucun autre en gagne simultanément. Ces destructions de puissance motrice très nuisibles dans toutes les opérations industrielles ont été depuis longtemps étudiées; elles se rattachent aux phénomènes suivants, réunis sous la dénomination générale de *résistances passives*.

Frottement pour le travail et la force vive.

Chute de chaleur par conductibilité ou rayonnement.

Résistance des conducteurs dans la propagation de l'électricité.

Polarisation dans les piles.

Hystérésis dans les phénomènes magnétiques.

On peut formuler trois lois fondamentales de l'Énergétique qui présentent ce caractère commun d'être d'ordre purement expérimental, mais en même temps d'être d'une observation assez simple pour pouvoir être reconnues indépendamment de toute expérimentation scientifique. Cette dernière n'intervient que pour fixer certaines relations numériques qui précisent la portée des lois fondamentales.

---

(1) Il peut être utile de rappeler la synonymie très nombreuse de cette expression. Il y a identité absolue de signification dans les termes suivants : Puissance motrice (Sadi Carnot); Force (S[t] Robert); Power of working (Tait); Motivity (Thomson); Available energy (Maxwell); Kraft (Mayer); Freie energie (Helmholtz). Les formules algébriques suivantes : Fonctions caractéristiques (Massieu); Potentiel thermodynamique (Gibbs, Duhem, Natanson, etc.) en expriment la mesure. Enfin, souvent l'expression d'Énergie et parfois aussi celle de Travail sont employées à tort dans le même sens.

Ces lois sont les suivantes :

Première loi. — *Conservation de la capacité de puissance motrice.*
Deuxième loi. — *Conservation de la puissance motrice.*
Troisième loi. — *Conservation de l'énergie.*

PREMIÈRE LOI. — Conservation de la capacité de puissance motrice.

Cette loi est le résumé d'une série de lois partielles connues depuis longtemps, mais dont les analogies avaient été jusqu'ici méconnues. On peut en donner l'énoncé général suivant :

Principe expérimental. — *Un système matériel partiellement isolé ne peut dépenser à l'extérieur de la puissance motrice sans que deux au moins de ses parties arrivent à un état final différent de leur état initial après avoir éprouvé des changements de même espèce.*

Dans cet énoncé l'isolement partiel s'applique à la puissance motrice qui s'est modifiée définitivement dans le système considéré.

Voici quelques-uns des faits expérimentaux que résume cette loi :

Puissance calorifique. — Échange de chaleur entre le foyer et le condenseur de la machine à vapeur, entre les deux soudures dans la pile thermo-électrique. Il faut toujours l'intervention de deux sources de chaleur au moins dont l'une perd de la chaleur et l'autre en gagne.

Puissance électrique. — Variations corrélatives des électricités dites *négatives* et *positives*. Il y a toujours au moins deux corps ou deux parties d'un même corps dont l'état électrique se modifie simultanément en sens contraire.

Force vive, travail. — Déplacement simultané des différents corps qui s'attirent, changement simultané de vitesse des corps qui se choquent.

Cette loi générale conduit, comme M. G. Mouret [1] l'a fait voir dans le cas particulier de la chaleur, à une conséquence très importante qui

(1) G. Mouret, *Sadi Carnot et la Science de l'énergie* (*Revue générale des Sciences*, 1892).

peut être généralisée à toutes les puissances motrices et qui est la suivante :

Dans tout échange de puissance motrice effectué par voie réversible, il existe entre la grandeur des changements corrélatifs de même nature une relation nécessaire indépendante des états intermédiaires de la transformation et des machines mises en œuvre. Il est toujours sous-entendu qu'il s'agit d'un système partiellement isolé, c'est-à-dire que le système considéré comprend tous les corps sans aucune exception qui éprouvent des changements corrélatifs de même espèce.

On le démontre en employant le raisonnement bien connu de Sadi Carnot qui consiste à faire deux opérations inverses de manière à ramener l'un des corps à son état initial; le second doit aussi y revenir, sans quoi on aurait réussi à modifier un seul des corps en présence, ce qui est contraire au principe général admis comme point de départ.

On peut encore énoncer cette loi en disant que *dans toute dépense de puissance motrice par voie réversible il y a une fonction des changements corrélatifs de même nature qui reste constante.* Il faut demander à l'expérimentation scientifique la détermination de cette fonction dont la connaissance achèvera de préciser le sens de la loi générale qui avait pu être déduite de la simple observation des faits. On obtient ainsi les relations suivantes bien connues :

Travail (Newton). — Conservation du centre de gravité

$$m\,dl + m'\,dl' + \ldots = 0.$$

Force vive (Descartes). — Conservation de la quantité de mouvement

$$m\,du + m'\,du' + \ldots = 0.$$

Élasticité. — Conservation du volume

$$dv + dv' + \ldots = 0.$$

Électricité (Faraday). — Conservation de la quantité d'électricité

$$di + di' + \ldots = 0.$$

Toutes ces relations dont l'existence a été démontrée *a priori* nécessaire dans le cas des transformations réversibles se trouvent encore être exactes dans le cas des transformations irréversibles.

Il n'en est plus de même pour la chaleur qui constitue ainsi une exception parmi les diverses espèces de puissance motrice.

Chaleur (Clausius). — Conservation de l'entropie,

$$\frac{dq}{t} + \frac{dq'}{t'} + \ldots = 0.$$

Cette relation, démontrée dans le cas des transformations réversibles, ne se vérifie plus dans les transformations irréversibles. Ainsi, il est bien évident que, dans la chute de chaleur par conductibilité d'un corps chaud à un corps froid, on a

$$\frac{dq}{t} + \frac{dq'}{t'} > 0.$$

Il y a intérêt, pour la facilité du langage, de réunir sous une dénomination commune toutes ces grandeurs dont la variation individuelle est indispensable au développement de la puissance motrice, mais dont la somme totale reste invariable. On peut adopter l'expression de *capacité* (Inhalt, Capacität), proposée par MM. Meyerhoffer et Ostwald, qui rappelle les analogies de ces grandeurs avec l'une d'entre elles, le volume qui est la capacité de puissance motrice des phénomènes élastiques.

DEUXIÈME LOI. — CONSERVATION DE LA PUISSANCE MOTRICE.

Le principe expérimental qui sert de base à cette loi n'est que la généralisation du principe mécanique de l'impossibilité du mouvement perpétuel. On peut, sous sa forme la plus brève, l'énoncer ainsi :

PRINCIPE EXPÉRIMENTAL. — *Il est impossible de créer de la puissance motrice.*

Cet énoncé veut dire que, toutes les fois qu'un système de corps acquiert la propriété de se transformer spontanément et par suite de pouvoir développer de la puissance motrice, un autre système a dû perdre la même propriété. Le fonctionnement de toutes nos machines sans aucune exception vérifie ce principe ; son exactitude est surtout démontrée par ce fait que les tentatives innombrables des inventeurs ayant pour objet de le mettre en défaut ont toutes échoué.

On déduit de ce principe expérimental une première conséquence relative aux phénomènes réversibles qui constitue ce que l'on doit appeler la *loi de Sadi Carnot*.

La puissance motrice échangée par voie réversible avec l'extérieur par un système partiellement isolé ne dépend que de l'état initial et de l'état final de ce système; elle est indépendante de ses états intermédiaires et des machines mises en œuvre.

C'est-à-dire que les changements d'un système extérieur donné corrélatifs d'un même changement du système considéré seront dans tous les cas identiques. On le démontrera dans le cas des transformations réversibles par le raisonnement bien connu de Carnot, en invoquant l'existence établie précédemment d'une relation nécessaire entre les changements corrélatifs qui se produisent (conservation de l'entropie, par exemple, dans les échanges de chaleur). Le raisonnement est indépendant, comme l'a fait remarquer M. G. Mouret, de la nature de la relation en question; il suffit seulement qu'elle existe. C'est pour cela qu'on arrive au même résultat, en partant, comme l'avait fait Sadi Carnot, de l'hypothèse inexacte de la conservation du calorique, ou en partant, comme on le fait aujourd'hui, du principe d'équivalence.

Cette loi constitue un premier acheminement vers la mesure de la puissance motrice; elle montre que c'est une grandeur dont la variation est déterminée exclusivement par les états extrêmes entre lesquels le système considéré a changé.

La loi de Carnot conduit à cette seconde conséquence : *deux changements réversibles déterminés de deux systèmes qui se sont montrés équivalents au point de vue de la production de la puissance motrice dans une certaine condition le seront encore dans toutes les autres*. C'est-à-dire, par exemple, qu'une machine à vapeur et un accumulateur, supposés, bien entendu, sans résistances passives, qui, pour une chute donnée de chaleur et d'électricité, auront élevé un même poids à une même hauteur, produiront encore des effets identiques dans toutes les circonstances où on les utilisera parallèlement, ainsi produiront une même charge électrique d'un condensateur, décomposeront par électrolyse une même quantité d'eau. La démonstration résulte immédiatement de ce que l'effet produit par un changement donné d'un système est indé-

pendant des états intermédiaires et des machines mises en œuvre. Pour électrolyser l'eau, par exemple, on pourra commencer par transformer les deux quantités de puissance motrice disponibles en travail, dont la grandeur, d'après l'hypothèse, sera la même dans les deux cas. En appliquant ensuite ces deux quantités de travail identiques à électrolyser de l'eau par l'intermédiaire d'une dynamo, il est bien évident que le résultat sera le même dans les deux cas.

Cette loi d'*equivalence* fait faire un second pas vers la mesure de la puissance motrice; elle montre que l'on peut définir, repérer la puissance motrice développée dans un changement donné d'un système de corps par un quelconque des effets réversibles qu'elle est susceptible de produire, par exemple en indiquant le nombre de kilogrammes qu'elle pourrait élever à 1^m de hauteur.

Pour arriver à la mesure définitive de la puissance motrice, il ne reste plus qu'à montrer que c'est une grandeur *additive*, c'est-à-dire que deux sources de puissance motrice identiques produiront un effet double d'une seule d'entre elles. Cela est évident d'après le fonctionnement de toutes nos machines; on peut donc dire qu'une source de puissance motrice qui produit un effet double d'une autre, qui élève un nombre double de kilogrammes à 1^m de hauteur, développe une puissance motrice double. Le nombre de kilogrammètres produits mesure donc bien la grandeur de la puissance motrice développée.

La marche suivie ici est identique à celle que l'on emploie pour définir et mesurer toutes les grandeurs physiques : la force, la masse, la quantité de chaleur, la quantité d'électricité, etc., pour lesquelles on commence par établir la propriété d'équivalence et celle d'additivité.

Expression de la puissance motrice. — La définition et la mesure de la puissance motrice étant ainsi données, on peut chercher par voie expérimentale la relation qui existe entre la grandeur de cette puissance motrice exprimée au moyen de son unité le kilogrammètre et les grandeurs des changements du système de corps qui la développe, exprimés au moyen de leurs unités particulières. On trouve ainsi les relations suivantes à un coefficient numérique près dépendant du choix des unités :

Travail .... $fmdl + f'm'dl' + \ldots$

d'après les expériences faites sur le levier, la poulie

Force vive.............. $umdu + u'm'du' + \ldots$

d'après les expériences sur la chute des corps;

Élasticité............... $pdv + p'dv' + \ldots$

comme pour le travail mécanique;

Électricité.............. $edi + e'di' + \ldots$

d'après les expériences sur la transformation de l'électricité en travail au moyen des dynamos et d'expériences analogues;

Chaleur................. $dq + dq' + \ldots$

que l'on peut encore écrire, en multipliant et divisant chaque terme par t,

$$t\frac{dq}{t} + t'\frac{dq'}{t'} + \ldots,$$

d'après les expériences sur la détente isotherme des gaz parfaits qui ont déjà servi à établir le principe de conservation de l'entropie.

On remarquera que, dans tous les cas, l'expression de la variation de puissance motrice peut se mettre sous la forme d'une somme de termes se rapportant chacun à un seul des corps du système, chacun de ces termes étant un produit de deux facteurs dont l'un, d'après la définition donnée précédemment, est une variation de *capacité* de puissance motrice et l'autre (force, vitesse, tension élastique, température, tension électrique) joue un rôle analogue à celui de la force dans le travail mécanique. On peut réunir ces grandeurs analogues sous la dénomination commune de *tension* de puissance motrice, par analogie avec l'une d'entre elles, la tension électrique.

Les expressions ci-dessus de la puissance motrice peuvent, en tenant compte de la loi de conservation des capacités de puissance motrice, être mises sous une forme plus avantageuse pour les applications numériques. que l'on obtient en faisant disparaître par une simple éli-

mination la variation de capacité d'un des corps en présence :

Travail............	$(f'-f)m'dl' + (f''-f)m''dl'' + \dots$
Force vive.........	$(u'-u)m'du' + (u''-u)m''du'' + \dots$
Élasticité..........	$(p'-p)dv' + (p''-p)dv'' + \dots$
Électricité.........	$(e'-e)di' + (e''-e)di'' + \dots$
Chaleur...........	$(t'-t)\frac{dq'}{t'} + (t''-t)\frac{dq''}{t''}$

Ces formules ne renferment que des tensions relatives (vitesses relatives, tensions électriques relatives) qui, dans bien des cas, sont les seules que nous sachions mesurer. Les vitesses absolues, tensions électriques absolues, nous échappent jusqu'ici totalement.

Les deux dernières conséquences que l'on peut déduire du principe de l'impossibilité de créer de la puissance motrice et qui constituent à proprement parler la loi de conservation de la puissance motrice sont les suivantes :

1° *La variation de puissance motrice d'un système partiellement isolé qui revient à son état initial après une série de transformations réversibles est nulle.* — Cela résulte de ce que cette puissance motrice étant indépendante de la série des transformations par lesquelles se fait le passage de l'état initial à l'état final est le même que si le système avait tout le temps conservé son état initial sans aucun changement, conditions dans lesquelles le développement de puissance motrice sera évidemment nul.

2° *La variation de puissance motrice d'un système totalement isolé qui éprouve une transformation réversible quelconque est nulle.* — S'il n'en était pas ainsi, si la somme algébrique des variations de puissance motrice des diverses parties du système n'était pas nulle, on pourrait ramener le système considéré à son état initial en produisant au dehors de la puissance motrice, ce qui serait contraire au principe général, car on serait arrivé à accumuler de la puissance motrice dans un système extérieur sans aucune dépense corrélative.

TROISIÈME LOI. — CONSERVATION DE L'ÉNERGIE.

Principe expérimental. Il est impossible de détruire de la puissance motrice sans créer de la chaleur. — C'est là un fait banal d'expérience reconnu tout d'abord par Rumford et Davy dans la destruction du travail mécanique; par Joule dans la destruction de la puissance électrique (échauffement des fils); de la force vive (échauffement des corps par le choc). Dans le cas de puissance motrice mettant en jeu des phénomènes calorifiques, il faut préciser un peu plus l'énoncé de ce principe pour distinguer la part de la chaleur dont la création peut être attribuée à la destruction de la force motrice. On peut énoncer ainsi ce principe d'une façon rigoureuse : *il est impossible de ramener à son état initial un système de corps qui a éprouvé une transformation irréversible sans lui fournir de la puissance motrice et lui enlever de la chaleur.* C'est-à-dire qu'il ne suffit pas de lui restituer une certaine quantité de puissance motrice par l'intermédiaire d'une machine qui assure son isolement thermique, il faut encore lui enlever de la chaleur par contact avec un corps extérieur; c'est dans ce sens que l'on peut dire dans tous les cas qu'il y a eu de la chaleur créée. Deux corps à des températures inégales mis en contact donnent lieu à une chute irréversible de chaleur qui constitue une dépense de puissance motrice; si l'on veut, en employant une machine réversible, remonter du corps froid au corps chaud la chaleur qui est tombée en sens inverse, on n'arrivera jamais à ramener à la fois les deux corps à leur état initial : si l'un y revient, l'autre sera à une température trop élevée et il faudra le mettre en contact avec un corps extérieur pour lui enlever une certaine quantité de chaleur.

Les expériences précises de Joule ont permis de compléter ce premier énoncé purement qualitatif. Elles ont montré qu'*il existe un rapport constant entre la puissance motrice détruite et la chaleur créée; de plus, ce rapport est le même que dans la transformation réversible du travail en puissance calorifique.* Cet énoncé signifie que, pour ramener à son état initial un système qui a éprouvé une transformation irréversible, il faut, en employant les unités usuelles du kilogrammètre et de la calorie, lui fournir, sous forme de puissance motrice de nature appropriée, un

nombre de kilogrammètres et lui enlever un nombre de calories qui soient entre eux dans le rapport de 425 à 1.

Puissance motrice des corps isolés. — Toutes les lois énumérées ici s'appliquent à des systèmes complexes, les seuls qui puissent développer de la puissance motrice. Mais l'on peut, et cela est intéressant pour certaines applications, étendre ces lois aux corps isolés. Deux méthodes permettent d'atteindre ce résultat, celle de Sadi Carnot, aujourd'hui classique, qui part de cette remarque que, dans les opérations réversibles faites à l'aide de machine, la machine et les sources de puissance motrice éprouvent à chaque instant des changements égaux et de signe contraire; de telle sorte que les relations numériques relatives aux sources et abstraction faite des machines, qui expriment les lois de conservation de la capacité des puissances motrices et de conservation de la puissance motrice sont immédiatement applicables à la machine, abstraction faite des sources.

Mais on peut suivre encore une marche plus satisfaisante à l'esprit, qui consiste à démontrer que l'expression de la variation de puissance motrice d'un ensemble de corps peut être décomposée en une série de termes se rapportant chacun à l'un des corps et ne dépendant que de l'état initial et de l'état final de chacun d'eux. De telle sorte que, dans le développement de la puissance motrice, chaque corps, pour un changement déterminé qu'il aura éprouvé, interviendra d'une quantité qui sera toujours la même, quels que soient les corps avec lesquels il soit mis en relation et les changements éprouvés par ces corps. On peut donc faire une répartition de la puissance motrice d'un système entre chacun des corps qui le compose et l'on retombe ainsi sur une expression identique à ce que l'on appelle habituellement l'énergie interne du corps.

Résumé. — Nous avons établi que, dans toute transformation réversible d'un système partiellement isolé, c'est-à-dire revenu finalement à un volume, une entropie, une quantité d'électricité identique à celle de son état initial, la puissance motrice échangée avec l'extérieur a

pour expression

$$\omega_1 - \omega_0 = \int \sum \Big[(f' - f), m' \, dl' + (u' - u), m' \, du' \\ + (p' - p) \, dv' + 0,102 (e' - e) \, di' + 425 (t' - t) \frac{dq'}{t'} \Big],$$

le signe Σ s'étendant aux différents corps du système, moins un, et le signe $\int$ aux transformations successives de l'ensemble des corps réunis sous le signe précédent. L'expression ainsi obtenue est précisément celle du potentiel thermodynamique.

Cette variation de puissance motrice est nulle pour les transformations réversibles suivantes :

1° Pour toute transformation réversible d'un système *totalement* isolé, *sans retour* à l'état initial;

2° Pour toute transformation réversible d'un système *partiellement* isolé, *après retour* à l'état initial.

Dans le cas de transformations irréversibles, la puissance motrice diminue, et il faut, pour ramener à son état initial le système qui a éprouvé la transformation irréversible, céder par contact à un corps extérieur une quantité de chaleur et emprunter à un second système partiellement isolé une quantité de puissances motrices équivalentes entre elles

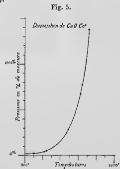
$$\omega_1 - \omega_0 = 425 \, Q.$$

DISSOCIATION.

Dissociation du carbonate de chaux.

La première application que j'ai faite de mon couple thermo-électrique a été l'étude de la dissociation du carbonate de chaux; il était intéressant de fixer d'une façon plus précise les données numériques d'une expérience qui a joué un si grand rôle dans le développement de nos connaissances sur les phénomènes de dissociation. J'ai pu déterminer d'une façon complète la courbe des tensions entre les limites extrêmes de 0,02 et 2 atmosphères. La température correspondant à une tension de 1 atmosphère est de 812° et non 1050° comme on l'admettait jusque-là. La courbe ci-dessous reproduit les résultats des expériences (*fig.* 5).

Fig. 5.



On peut de cette courbe, en utilisant l'équation de Clapeyron,

$$\mathrm{L}\frac{dt}{t} + \mathrm{AV}\,dp = 0,$$

calculer la valeur du quotient $\frac{L}{t}$ qui est égal à la valeur du même quotient calculé pour les chaleurs latentes de vaporisation. D'après la loi de Trouton cette valeur est sensiblement la même pour tous les corps et égale à 0,024. J'ai vérifié qu'il ne s'agissait pas là d'une rencontre fortuite, que dans tous les phénomènes de dissociation, comme dans ceux de vaporisation, ce quotient prenait toujours la même valeur.

Lorsque l'on chauffe le carbonate de chaux sous la pression atmosphérique il devrait se décomposer dès que la température de 812° est atteinte; cela n'est vrai que si l'échauffement est infiniment lent; dans les conditions habituelles il se produit un retard à la décomposition d'autant plus important que l'échauffement est plus rapide, de telle sorte qu'il faut distinguer la température de décomposition rapide, qui peut s'élever jusqu'à 900°, de la température de dissociation essentiellement fixe par sa nature et égale à 812°.

Des expériences de décomposition rapide, répétées sur le carbonate de magnésie et la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), m'ont montré que ce sel double se décomposait en deux phases, comme l'aurait fait un simple mélange mécanique des deux carbonates, mais à des températures un peu supérieures ;

	Mélange.	Dolomie.
Carbonate de magnésie..........	680	765
Carbonate de chaux.............	890	895

Fusion du carbonate de chaux.

La pression limitant la décomposition du carbonate de chaux, il devait être possible, sous une pression convenable, de l'amener sans décomposition jusqu'à sa température de fusion. Ce fait, annoncé par Hall à la fin du siècle dernier, avait, à maintes reprises, été contesté. Ce savant anglais avait, en effet, opéré sur des variétés impures de carbonate de chaux, et les tentatives faites pour répéter son expérience avec du carbonate de chaux pur avaient toutes échoué. J'ai réussi le premier cette fusion en partant du carbonate de chaux chimiquement

pur et j'ai obtenu une masse saccharoïde présentant tous les caractères du marbre blanc. Des plaques minces, taillées dans la masse, laissent voir des cristaux cent fois plus gros que les grains du précipité chimique, mis en expérience. Les deux photographies suivantes, faites au microscope polarisant, rapprochent le carbonate de chaux fondu et un échantillon de marbre blanc (*fig.* 6).



Fig. 6



Marbre. — $CaO.CO^2$ fondu.

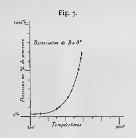
Le point de fusion du carbonate de chaux est voisin de celui de l'or; la masse fondue garde l'état pâteux, car les fragments d'or immergés dans la masse ne viennent pas se rassembler à la partie inférieure.

Dissociation du bioxyde de baryum.

On savait depuis longtemps, par les recherches de Boussingault, que la décomposition du bioxyde de baryum était un phénomène réversible, c'est-à-dire qu'elle rentrait dans la catégorie de phénomènes de dissociation découverts par H. Sainte-Claire Deville, mais on ne possédait sur ce sujet aucune donnée numérique. J'ai déterminé,

d'une façon complète, la courbe des tensions de ce composé. Elle se superpose presque exactement à celle du carbonate de chaux que j'avais étudiée antérieurement. La tension de 1 atmosphère correspond à la température de 800° (*fig.* 7).

Fig. 7.



Au cours de mes expériences, j'ai donné l'explication d'une série de particularités qui ont, pendant longtemps, fait échouer toutes les tentatives de fabrication industrielle de l'oxygène au moyen du bioxyde de baryum.

La baryte absolument anhydre est incapable d'absorber l'oxygène; c'est à cette propriété qu'elle doit, après un certain nombre d'opérations, de devenir inerte quand on emploie, pour la régénération du bioxyde de baryum, de l'air trop parfaitement desséché, comme le faisait Boussingault. Par contre, l'air trop humide donne de l'hydrate de baryte qui forme avec le bioxyde un mélange extrêmement fusible. Le mélange $2(BaOHO + BaO^2)$ fond à 450°, température bien inférieure à celle de dissociation normale du bioxyde. La formation de semblables mélanges fusibles met également hors d'usage la baryte employée à la fabrication de l'oxygène. Cette opération ne peut marcher d'une façon continue qu'en employant pour régénérer le bioxyde de l'air à un degré hygrométrique déterminé. Enfin, vers 800°, c'est-à-dire au voisinage de la température correspondant à la tension de dissociation de 1 atmosphère, le bioxyde de baryum attaque instantanément le fer des cornues en donnant un ferrite de baryte fusible. C'est là, indépendamment de la question de prix de revient, ce qui

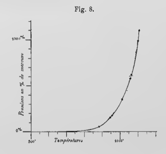
oblige, dans la fabrication industrielle de l'oxygène, à procéder par variation de pression et non par variation de température.

La température de l'opération industrielle est 700°, correspondant, d'après mes mesures, à une tension de dissociation de 150^{mm}. La compression de l'air poussée à 2 atmosphères met, au contact de la baryte, de l'oxygène à la tension de 304^{mm}, ce qui permet la combinaison; le vide est ensuite poussé à 70^{mm}, ce qui rend possible à son tour la décomposition.

Dissociation du plombate de chaux.

On a proposé récemment en Angleterre de substituer, pour la fabrication de l'oxygène, le plombate de chaux $PbO^2, 2CaO$ au bioxyde de baryum. J'ai déterminé, comme pour le bioxyde de baryum, la courbe des tensions de dissociation de ce composé (*fig.* 8); ces deux courbes

Fig. 8.



ont même forme, mais celle du plombate de chaux correspond pour les mêmes tensions à des températures plus élevées d'environ 200°. La tension de 1^{atm} correspond à la température de 1085°. Comme on pouvait le prévoir en raison de la fusibilité de l'oxyde de plomb, la réabsorption de l'oxygène est beaucoup plus rapide que dans le cas du bioxyde de baryum.

Dissociation du minium.

La dissociation du minium, en dehors de son rôle dans la fabrication de ce composé, était intéressante à étudier en raison des particularités que permettaient de prévoir la transformation allotropique et la fusibilité de l'oxyde de plomb. On devait observer des points anguleux dans la courbe des tensions analogues à ceux que présentent les courbes de solubilité des sels. Malheureusement ces deux points singuliers se sont trouvés en dehors de l'intervalle de température se prêtant à des mesures précises. La transformation réversible de la litharge (variété rouge, stable à froid) en massicot (variété jaune, stable à chaud) se produit, d'après mes mesures, au voisinage de 580°. Les tensions de dissociation ne dépassent pas alors quelques millimètres de mercure et leur établissement est tellement lent qu'elles ont échappé à toute détermination précise. Le point de fusion est voisin de 840°; à cette température, les tensions de dissociation sont trop fortes pour qu'on puisse essayer de les mesurer dans la porcelaine.

Le minium présente une tension de dissociation de 1^{atm} à 640°.

L'absorption de l'oxygène par la litharge fondue s'explique par la formation du minium dissous dans l'oxyde de plomb qui peut subsister, parce que, d'après une loi connue, la tension de dissociation dans un mélange s'abaisse proportionnellement au degré de dilution du corps décomposable.

Décomposition du sulfate de mercure par l'eau.

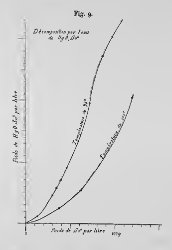
Avant mes recherches on admettait que la décompositiou du sulfate de mercure par l'eau

$$3(HgO, SO^3) + Aq = 3HgO, SO^3 + 2SO^3, Aq$$

était limitée par une quantité fixe d'acide sulfurique par litre, c'est-à-dire indépendante de la concentration du sulfate de mercure. C'était l'exemple classique de dissociation des sels dissous. Un mode semblable de décomposition était en contradiction absolue avec une des lois que j'avais formulée : celle des *facteurs de l'équilibre chimique*

qui veut que la concentration de tous les corps en réaction intervienne dans la détermination de l'état d'équilibre. Une étude expérimentale plus précise a pleinement vérifié ces prévisions; j'ai, en outre, étendu ces recherches à la température de 100°, ce qui m'a donné une vérification de la *loi du déplacement de l'équilibre chimique*. Les courbes (*fig.* 9) résument les résultats de mes expériences.

Fig. 9.



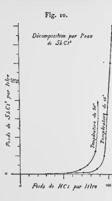
Cette loi dit que l'élévation de température fait varier l'état d'un système en équilibre dans le sens correspondant à une absorption de chaleur. La dissociation du sulfate de mercure absorbe de la chaleur, et elle s'accroît, en effet, par l'élévation de température.

Sur la décomposition du chlorure d'antimoine par l'eau.

Ce sel, comme le précédent, était donné à l'appui de la prétendue loi de dissociation des sels par l'eau. J'ai refait toutes les détermina-

tions expérimentales. Les conséquences ont été les mêmes que dans le cas du sulfate de mercure. Les deux lois des facteurs de l'équilibre et du sens de l'équilibre chimique sont encore conformes aux faits. La vérification de ces lois est d'autant plus précise que, contrairement à ce qui avait lieu pour le sulfate de mercure, la décomposition du chlorure d'antimoine dégage de la chaleur, et aussi la dissociation, au lieu d'augmenter, diminue quand la température s'élève.

Fig. 10.



Les résultats des expériences sont consignés dans les courbes (*fig.* 10).

Enfin j'ai reconnu dans la décomposition de ce sel une particularité qui avait échappé jusque-là. Le précipité blanc qui se dépose n'a pas une composition constante; suivant le degré de dilution c'est l'un ou l'autre des deux oxychlorures

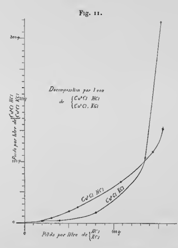
$$SbOCl, \quad Sb^4O^5Cl^2.$$

De telle sorte que la courbe de dissociation présente un point anguleux correspondant au degré de dilution pour lequel se fait le passage d'une composition à l'autre.

Sur la décomposition de quelques sels doubles par l'eau.

Pour confirmer les résultats obtenus dans la décomposition du sulfate de mercure et du chlorure d'antimoine, j'ai fait une étude semblable sur la décomposition par l'eau du chlorhydrate de chlorure cuivreux et sur celle du chlorure double cuproso-potassique. Les résultats des mesures sont donnés dans les courbes (*fig.* 11).

Fig. 11.



Ici encore, la quantité d'acide chlorhydrique ou de chlorure de potassium nécessaire pour empêcher la décomposition du sel n'est pas constante, mais varie avec la concentration du sel cuivreux dissous.

Ces trois séries d'expériences montrent que la décomposition d'un sel par l'eau n'est pas limitée par la présence d'une quantité fixe de l'un de ses constituants. Cela n'est vrai que dans le cas particulier où le sel est maintenu lui-même à un degré de concentration invariable.

Cela ne se présente que dans les solutions assez concentrées pour être saturées du sel décomposable.

Dissociation de l'hydrate de chlore.

La dissociation de l'hydrate de chlore est encore un de ces exemples classiques de dissociation qui sont donnés dans tous les livres d'enseignement de la Chimie. La question semblait épuisée, les expériences plusieurs fois répétées par des savants différents étaient une garantie de l'exactitude des mesures. J'ai cependant dû reprendre l'étude de ce phénomène de dissociation parce que la fixité de la tension de dissociation admise sans discussion était contredite par la loi des *facteurs de l'équilibre* que j'avais établie et qui vient d'être rappelée à propos du sulfate de mercure. La décomposition de l'hydrate de chlore

$$Cl^2.8H^2O = Cl^2 + 8H^2O$$

donnant deux corps volatils, le chlore et l'eau, la tension de l'un d'eux, celle du chlore, par exemple, ou encore la somme des tensions des deux que l'on mesure réellement ne peut rester constante que si, par un artifice convenable, on maintient constante la tension du second corps, de la vapeur d'eau. Or, cette condition s'était trouvée de fait réalisée dans les expériences faites antérieurement; le mélange de chlore et de vapeur d'eau restant au contact d'un excès d'eau liquide, c'est la tension maxima de cette eau qui réglait le phénomène. Il suffisait de faire varier cette tension de la vapeur d'eau pour entraîner un changement corrélatif de celle du chlore.

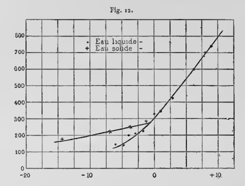
Cet exemple était particulièrement intéressant à étudier, parce que, si l'on se reporte à la formule générale d'équilibre isotherme d'un système gazeux, on voit que, dans le cas actuel, un changement relatif donné dans la tension de la vapeur d'eau entraîne un changement correspondant huit fois plus grand dans la tension du chlore

$$\frac{dc}{c} = -8\frac{dc'}{c'}.$$

Pour faire varier cette tension de la vapeur d'eau, j'ai employé deux procédés différents.

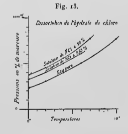
1° J'ai observé à une même température l'hydrate de chlore au contact de glace, ou d'eau surfondue dont les tensions maxima de vapeur sont un peu différentes. Les écarts des tensions totales de dissociation ont été, comme le montre la courbe ci-dessous (*fig.* 12), très notables.

Fig. 12.



2° J'ai fait varier la tension de vapeur de l'eau liquide en y dissolvant des corps étrangers : du chlorure de sodium, de l'acide chlorhy-

Fig. 13.



drique. On obtient, comme le montre la *fig.* 13, autant de courbes distinctes que l'on emploie de dissolutions différentes.

Enfin, j'ai déterminé la chaleur de formation de l'hydrate de chlore, ce qui m'a permis, en rapprochant ce nombre des résultats expérimentaux précédents, de donner une vérification complète de la formule générale d'équilibre des systèmes gazeux

$$\frac{de}{c} + 8\frac{de'}{c'} + 9\frac{dp}{p} + 500\,\mathrm{L}\,\frac{dt}{t^2} = 0,$$

qui, dans le cas actuel, en donnant aux différents paramètres leur valeur particulière, prend la forme ci-dessus.

TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES.

Par suite d'une collaboration incessante avec Mallard, à l'occasion de nos études sur le grisou, je me suis trouvé au jour le jour au courant des recherches que ce savant regretté poursuivait à la même époque sur le polymorphisme cristallin. J'ai été ainsi amené à étudier tantôt en commun avec lui, tantôt isolément, les différents changements physiques qui accompagnent les changements cristallins, c'est-à-dire l'ensemble des phénomènes qui caractérisent la transformation allotropique.

Je ne dirai rien de ma part de collaboration dans les cas où elle n'a été que secondaire et simplement mentionnée en passant par Mallard dans ses Mémoires, comme pour la boracite, le sulfate de potasse; je ne parlerai pas non plus des transformations allotropiques dont je n'ai fait que signaler l'existence, sans en avoir fait une étude spéciale, comme pour le silicate dicalcique, le carbonate de strontiane, le chlorure de baryum.

Transformation de l'iodure d'argent.

(En commun avec Mallard.)

L'iodure d'argent hexagonal, à la température ordinaire, devient cubique dès qu'on le chauffe au voisinage de 150° et cette transformation est immédiatement réversible par refroidissement.

Nous avons déterminé la température exacte de cette transformation (146°), la chaleur latente absorbée, le changement de volume produit pendant cette transformation et les chaleurs spécifiques des deux variétés de l'iodure d'argent.

Enfin, nous appuyant sur l'équation thermodynamique des changements d'état, nous avons prévu, puis vérifié expérimentalement, que le passage de la variété hexagonale à la variété cubique pouvait être obtenu dès la température ordinaire par une compression suffisamment énergique. Le phénomène s'est produit sous une pression de 2500^{kg} par centimètre carré.

Dans des recherches ultérieures, j'ai reconnu que la conductibilité électrique de la variété cubique était environ dix fois plus considérable que celle de la variété hexagonale. J'ai constaté, au moment de la transformation, le développement de forces électromotrices locales assez intenses qui peuvent avantageusement être utilisées pour reconnaître le moment où se produit la transformation.

Transformation de l'aragonite en calcite.

Au cours d'expériences qui n'ont pas été achevées sur la variation avec la température de la dilatation et de la double réfraction de l'aragonite, j'ai reconnu que sa transformation en calcite se faisait exactement à la température de 330°.

On admettait, depuis les expériences de Favre, que cette transformation était accompagnée d'un dégagement de chaleur relativement considérable, 4^{Cal} pour 1 molécule ($CaO, CO^2 = 100^{gr}$). Ce résultat m'a semblé difficilement conciliable avec les expériences de Rose, d'après lesquelles la production artificielle de l'aragonite aurait lieu à une température plus élevée que celle de la calcite. J'avais, en effet, au cours de mes études sur les équilibres chimiques, établi, comme une conséquence rigoureuse des principes de l'Énergétique, que, de deux variétés d'un corps, celle qui est la plus stable aux températures les plus élevées et qui, par suite, tend à se produire de préférence, est celle qui correspond au moindre dégagement de chaleur. En reprenant, par des méthodes plus précises, la chaleur de transformation des deux variétés du carbonate de chaux, j'ai reconnu qu'elle était de signe inverse à celle donnée par Favre, et environ dix fois moindre. La contradiction apparente signalée n'existe donc pas.

Transformations allotropiques diverses.

Je signalerai ici, seulement pour mémoire, mes études résumees dans une autre partie de cette Notice sur les transformations du quartz (p. 75); sur les transformations de différents métaux et alliages (p. 88).

DISSOLUTION.

Chaleur latente de dissolution.

A la suite de mes recherches théoriques sur la dissolution, j'ai entrepris un certain nombre d'expériences pour en vérifier les conséquences les plus importantes. Au nombre de celles-là, la première à étudier était la relation que j'avais démontrée entre le signe de la chaleur de dissolution et le sens de la variation de la solubilité avec la température. Si, dans la plupart des cas, cette relation se vérifie immédiatement, il y avait cependant quelques sels pour lesquels elle paraissait, à première vue, se trouver en défaut. Le chlorure cuivrique, entre autres, présente une solubilité croissante avec la température, et pourtant, dans les Tableaux des chaleurs de dissolution, ce sel est indiqué comme se dissolvant avec dégagement de chaleur, ce qui infirmerait la loi. C'est que ces Tableaux donnent les chaleurs de formation des solutions diluées, tandis que la chaleur qui entre dans ma formule est la chaleur de dissolution dans une liqueur infiniment voisine de la saturation. J'ai vérifié que, en solutions concentrées, la dissolution se faisait bien avec absorption de chaleur; ce renversement assez rare du signe de la chaleur de dissolution avec la dilution résulte du dégagement considérable de chaleur qui se produit dans ces dissolutions au moment où, par dilution, elles passent de la couleur verte à la couleur bleue.

J'ai obtenu une vérification plus complète encore dans le cas du butyrate et de l'isobutyrate de chaux; ces deux sels m'avaient été opposés comme ne satisfaisant pas à la loi que j'avais énoncée. J'ai montré que les mesures des chaleurs de dissolution invoquées étaient fautives et que l'accord était parfait. De plus, pour ces deux sels, le

sens de la variation de solubilité s'inverse au voisinage de 100°, et, en même temps, le signe de la chaleur de dissolution change.

Fusibilité des mélanges salins.

Pour étudier les lois quantitatives de la dissolution, les solutions aqueuses sont peu favorables, en raison de la constitution anormale de l'eau. Il était permis d'espérer que l'étude de la solubilité mutuelle des sels, ou, ce qui revient au même, de la fusibilité des mélanges de sels serait plus instructive.

La détermination des courbes de solubilité mutuelle des sels, ou, ce qui revient au même, des courbes de fusibilité des mélanges salins, comprend trois cas distincts :

1° Le cas où les deux corps se solidifient isolément;

2° Le cas où les deux sels peuvent donner une combinaison définie;

3° Le cas où les deux sels mêlés se solidifient ensemble en formant des mélanges isomorphes de composition variable.

Premier cas : *Sels se solidifiant isolément*. — Lorsque les deux sels se solidifient isolément, on a pour chacun d'eux la relation approchée

$$0{,}002 \log \text{nép} s + \frac{L}{t} = \frac{L}{t_0},$$

en appelant L et t_0 la chaleur latente et la température de fusion du sel considéré.

D'après la définition même du coefficient de solubilité, les seules portions de la courbe théorique définie par cette équation qui puisse correspondre à un phénomène réel sont celles qui sont comprises entre les abscisses $s = 0$ et $s = 1$.

Pour le second sel on aurait une relation semblable, que l'on peut écrire, en remarquant que $s' = 1 - s$,

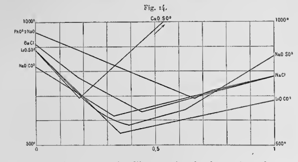
$$0{,}002 \log \text{nép} s(1-s) + \frac{L'}{t} = \frac{L'}{t'_0}.$$

Les courbes définies par ces deux équations se coupent en un point qui limite la portion utile de chacune d'elles. Celles-ci sont ainsi com-

prises entre leur point d'intersection commun et le point de fusion de chacun des sels aux ordonnées $s = 0$ et $s = 1$. Les branches asymptotiques inférieures correspondent à un état d'équilibre instable qui est expérimentalement irréalisable.

En résumé, la courbe de solubilité d'un mélange de deux sels qui ne donnent ni combinaison, ni mélange isomorphe, se compose essentiellement de deux branches se coupant à angle vif (*fig.* 14). L'une de ces branches correspond au dépôt exclusif de l'un des sels et de

Fig. 14.



même pour l'autre. Au point d'intersection, les deux sels se déposent simultanément dans les proportions mêmes où ils se trouvent dans le liquide; la température de solidification reste constante, c'est le mélange *eutectique*. En dehors de ce point, le dépôt exclusif de l'un des sels fait varier la composition du liquide, en abaisse progressivement la température de solidification jusqu'à celle du mélange eutectique.

Les courbes ci-après résument quelques résultats relatifs à la solubilité du chlorure de sodium et du sulfate de lithium en présence de différents sels; on voit, comme le faisait prévoir la formule, que les résultats sont sensiblement indépendants de la nature du dissolvant. On peut représenter ces résultats d'une façon satisfaisante en attribuant à ces deux sels les chaleurs latentes de fusion suivantes :

NaCl($58^{gr},5$)...... $12^{cal},6$ LiO,SO³(55^{gr})..... $2^{cal},84$

On remarquera sur ces courbes, outre le point anguleux correspondant au mélange eutectique, un point semblable sur la branche du chlorure de baryum qui correspond à une transformation allotropique de ce sel (775°), et sur la courbe $Na^2O.SO^3 - Li^2OSO^3$ des points anguleux se rattachant à la formation d'un sel double.

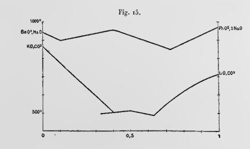
Deuxième cas : *Sels formant des combinaisons définies.* — J'ai démontré antérieurement, pour les solutions aqueuses, que chaque corps différent ou chaque état différent d'un même corps avait une courbe de solubilité distincte; la même démonstration est valable pour les mélanges salins. Par conséquent, deux sels qui fourniront entre eux une seule combinaison définie auront une courbe de fusibilité composée de trois branches distinctes, l'une correspondant à la cristallisation de l'autre sel simple, et la troisième à celle du sel double.

Je n'ai pas à revenir ici sur la forme des courbes relatives aux deux sels simples; elle est la même que si le sel double n'existait pas. Celle du sel double a nécessairement une forme différente ; sa température de cristallisation la plus élevée est celle qui correspond à sa fusion simple, puis cette température s'abaisse progressivement par l'addition au mélange de quantités croissantes de l'un ou l'autre des sels composants et tend, dans les deux cas, à se rapprocher du zéro absolu quand la proportion dans le mélange de l'un ou l'autre des sels simples tend à s'annuler. Les trois courbes présenteront, deux à deux, un certain nombre de points d'intersection qui limiteront les régions utiles de chacune d'elles. Les portions de ces courbes correspondant à un état d'équilibre stable sont nécessairement celles qui, pour un mélange donné, correspondent à la température de cristallisation la plus élevée, dans le cas du moins où la cristallisation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Suivant la position relative de ces trois courbes la cristallisation du sel double se produira entre des limites de concentration plus ou moins étendues, ou même ne se produira pas du tout si sa courbe est entièrement inférieure à celle des sels simples. C'est là l'explication de ce fait bien connu, que certains sels doubles ne peuvent être obtenus par fusion, tandis qu'on les prépare facilement à plus basse température en présence de dissolvants appropriés. Lors qu'une portion de la courbe du sel double dépasse celle des sels

simples, tantôt son sommet, c'est-à-dire le point de fusion du sel double isolé, sera sur cette partie stable de la courbe et le sel double pourra être fondu sans décomposition; tantôt il sera en dehors et, dans ce cas, la fusion du sel double sera accompagnée de la précipitation de l'un des sels simples. Ce second cas est celui de la plupart des hydrates salins qui prennent naissance dans les dissolutions aqueuses : tel le sulfate de soude hydraté qui fond à 33° en laissant déposer une certaine quantité du sel anhydre. Le premier cas est tout à fait exceptionnel pour les solutions aqueuses : il a été découvert par M. Bakkhuis Boozeboom dans les hydrates du chlorure de calcium et du chlorure ferrique, auxquels on peut encore ajouter l'hyposulfite de soude. Pour les mélanges salins, au contraire, ce cas semble être le plus fréquent; c'est du moins celui que j'ai rencontré jusqu'ici le plus souvent. J'en donnerai deux exemples se rapportant l'un au carbonate double de potasse et de lithine, l'autre à un borophosphate de soude.

Ces résultats sont représentés par les courbes (*fig.* 15).

Fig. 15.



Le carbonate double potassico-lithique est un sel parfaitement cristallisé, possédant une double réfraction énergique, se décomposant rapidement au contact de l'eau. Il résulte de l'union à équivalents égaux des carbonates simples.

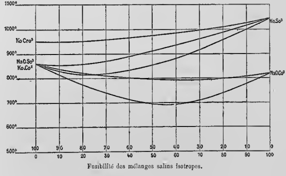
Le borophosphate de soude est caractérisé par son absence d'action sur la lumière polarisée, ce qui le différencie nettement des deux sels simples constituants.

Les mélanges de carbonates de potasse et de lithine ont donné lieu à un phénomène de sursaturation intéressant qui a permis de prolonger la courbe du sel double, comme on s'en rend compte sur la (*fig.* 15), un peu au delà de son intersection avec la courbe du carbonate de potasse. C'est un résultat analogue à celui que l'on obtiendrait si l'on pouvait refroidir une dissolution de chlorure de sodium au-dessous du point de congélation de son cryohydrate ou mélange eutectique, -21, en lui conservant l'état liquide.

Les courbes de fusibilité des alliages métalliques que je donne à l'occasion de mes études sur les métaux conduisent aux mêmes conclusions.

Troisième cas : *Sels formant des mélanges isomorphes.* — J'appelle *isomorphes* les corps qui ont la propriété, quelle que soit d'ailleurs leur constitution chimique, de cristalliser ensemble en proportions variant d'une façon continue, ce que l'examen des propriétés optiques permet de reconnaître d'une façon certaine. Mes expériences ont porté sur des couples salins dont l'isomorphisme m'avait été signalé par M. Wyrouboff.

Fig. 16.



Fusibilité des mélanges salins isotropes.

Les données numériques sont résumées dans les courbes ci-dessus (*fig.* 16).

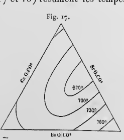
M. Berthelot, au cours d'une étude sur les chaleurs de formation des mélanges salins obtenus par fusion ignée, a signalé l'existence de carbonates doubles alcalins et alcalino-terreux. J'ai pensé que ces sels pourraient fournir un nombre assez grand de composés isomorphes dont les mélanges seraient intéressants à étudier. L'expérience m'a montré que les carbonates de potasse et de soude donnaient facilement, par fusion avec les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux, des sels doubles bien cristallisés et isomorphes. Leur formule est représentée en atomes par la formule

$$M^2O, M''O, C^2O^4.$$

Ils sont facilement clivables; les lames de clivage examinées en lumière convergente sont uniaxes négatives, l'axe étant perpendiculaire au plan de clivage. Ces composés se conservent sans altération à l'air; chauffés au-dessus de leur point de fusion, ils se décomposent facilement en abandonnant de l'acide carbonique. Les composés renfermant de la baryte sont, contrairement aux prévisions, plus facilement décomposables que ceux qui renferment de la chaux.

Les courbes (*fig.* 17 et 18) résument les températures de cristallisation de mélanges ternaires renfermant du carbonate de soude associé aux trois carbonates alcalino-terreux, et de mélanges quaternaires renfermant les carbonates de potasse et de soude associés aux carbonates de chaux et de baryte :

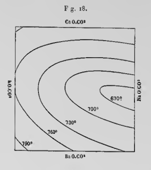
Fig. 17.



Mélanges ternaires..............	NaO, (Ca, Sr, Ba)O, C^2O^4
» quaternaires...........	(Na, K(O, (Ca.Ba)O, C^2O^4

Les expériences sur la fusibilité des mélanges isomorphes binaire, ternaire et quaternaire conduisent aux conséquences suivantes : Pour

F g. 18.



tous ces mélanges dont l'isomorphisme a pu être contrôlé expérimentalement, c'est-à-dire pour les cinq premiers mélanges binaires qui avaient antérieurement été étudiés optiquement par M. Wyrouboff et pour les mélanges ternaires et quaternaires de carbonates doubles, les courbes et surfaces sont absolument continues sans aucun point anguleux.

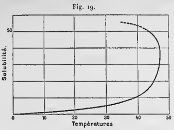
Solubilité du borate de litbine.

La solubilité du borate de lithine dans l'eau présente une particularité intéressante qui m'a engagé à en faire l'étude complète. La courbe ci-dessous résume les résultats de mes mesures.

La solubilité du sel croît d'abord lentement avec la température, puis de plus en plus rapidement à mesure que l'on se rapproche davantage du point de fusion du sel. Pour les solutions renfermant moins d'eau que l'hydrate cristallisé, le point de cristallisation de ce sel s'abaisse de nouveau et redescend jusqu'à 34° ; mais les solutions sont tellement visqueuses, qu'il est impossible de faire des mesures précises jusqu'à cette température. On observe seulement que la dissolution se solidifie en totalité à la température fixe de 34°, ce qui

indique le point de rencontre d'une nouvelle branche de la courbe de solubilité correspondant vraisemblablement à la cristallisation du sel anhydre.

Fig. 19.



La courbe (*fig.* 19) est donc continue avec une tangente verticale au voisinage de la concentration correspondant à la composition du sel. C'est là un phénomème analogue à celui que M. Roozeboom a signalé le premier dans les solutions de chlorure de calcium et dont j'ai donné depuis de nombreux exemples dans mes recherches sur les mélanges de sels fondus et les alliages métalliques.

NOUVEAUX COMPOSÉS CHIMIQUES.

Sels de chaux.

J'ai eu l'occasion de découvrir et d'étudier, au cours de mes études sur les ciments, un certain nombre de nouveaux sels de chaux et de baryte dont je rappellerai ici les principales propriétés :

Silicates de baryte. — J'ai préparé, par voie sèche, deux silicates de baryte anhydres répondant aux formules

$$SiO^2, BaO, \quad SiO^2, 2BaO.$$

Par l'action de l'eau, ils donnent un seul silicate de baryte hydraté répondant à la formule

$$SiO^2, BaO, 6H^2O.$$

Dans cette action de l'eau, le silicate dibarytique donne, en même temps, de l'hydrate de baryte cristallisé.

Le silicate hydraté se décompose en présence d'un excès d'eau jusqu'à ce que la teneur en baryte de la dissolution soit de $0^{gr},93$ par litre.

Silicates de chaux. — En dehors du silicate monocalcique ou wollastonite, depuis longtemps connu, j'ai obtenu deux nouveaux silicates anhydres : le silicate dicalcique et le silicate tricalcique.

Le silicate dicalcique obtenu par fusion présente cette particularité intéressante de tomber spontanément en poussière au refroidissement par suite d'une transformation allotropique accompagnée d'un grand changement de volume. C'est là l'explication d'un phénomène bien connu dans la fabrication des ciments et dans celle de la fonte. Les poussières lourdes de ciment, les poussières de laitier fusant, dont la production était attribuée à une hydratation produite par la vapeur

d'eau atmosphérique, sont exclusivement le résultat de la transformation de ce silicate dicalcique. J'ai montré qu'en immergeant ces produits encore chauds dans le mercure bien sec, la pulvérisation était aussi complète qu'à l'air humide.

J'ai préparé un silicate tricalcique en décomposant le chlorosilicate de chaux par la vapeur d'eau au rouge naissant

$$SiO^2, 2CaO, CaCl + H^2O = SiO^2\,3CaO + 2HCl.$$

C'est ce corps qui joue le plus grand rôle dans le durcissement des ciments. Je reviendrai sur ses propriétés à propos de mes études sur les mortiers (p. 83).

Je n'ai pu, comme avec la baryte, obtenir qu'un seul silicate hydraté répondant à la formule

$$SiO^2, CaO, 2,5H^2O.$$

C'est un précipité extrêmement volumineux qui, après repos sous l'eau, occupe un volume de 1^{lit} pour $0^{gr},5$. Aux plus forts grossissements du microscope, il ne présente aucun élément figuré. Traité par un excès d'eau, il se décompose jusqu'à ce que la dissolution renferme $0^{gr},05$ de chaux par litre.

Ce corps, mis en présence de solutions plus ou moins concentrées de chaux, jouit de la propriété curieuse de fixer des quantités de chaux plus ou moins grandes, variant d'une façon continue avec la teneur en chaux de la liqueur, sans qu'il semble cependant se former aucun nouveau composé défini. Dans l'eau saturée de chaux, la quantité additionnelle de base ainsi fixée est de $0^{gr},75$ de CaO. C'est là un phénomène analogue à l'entraînement des sels dissous par les corps poreux, qui peut s'expliquer par l'extrême division du précipité.

Aluminate de chaux. — En dehors de l'aluminate monocalcique, dont l'existence était connue, j'ai préparé les deux aluminates

$$Al^2O^3, 2CaO \quad \text{et} \quad Al^2O^3, 3CaO.$$

Le premier cristallise en prismes rectangulaires et possède une double réfraction énergique. Le second est cristallisé dans le système cubique. Ces trois aluminates s'hydratent rapidement au contact de l'eau en donnant des solutions sursaturées pouvant renfermer, d'une

façon transitoire, de 1[gr] à 2[gr] de sel par litre. Ils jouent le rôle principal dans la rapidité de prise du ciment.

J'ai obtenu deux aluminates de chaux hydratée : l'aluminate dicalcique, cristallisé en lamelles hexagonales, et l'aluminate tricalcique

$$Al^2O^3, 3CaO, 12H^2O$$

qui se forme seul dans les ciments hydratés, parce que ceux-ci renferment toujours un excès de chaux libre. Ce corps, comme le silicate de chaux, paraît fixer un léger excès de chaux, de telle sorte que sa formule brute conduirait plutôt à en faire un aluminate quadricalcique. Il se décompose par l'eau, comme le silicate, et sa décomposition s'arrête lorsque la teneur en chaux de la dissolution est de 0[gr], 20 par litre.

Ferrite de chaux. — J'ai obtenu un ferrite de chaux anhydre correspondant à la formule $Fe^2O^3, 2CaO$ et présentant, comme l'aluminate correspondant, une double réfraction énergique. Je n'ai pu obtenir le ferrite tricalcique, en raison sans doute de sa moindre fusibilité.

Le ferrite de chaux hydraté, obtenu par Pelouze en précipitant par la potasse un mélange en proportion convenable de chlorure ferrique et de chlorure de calcium, a pu être préparé par digestion prolongée d'un mélange de sesquioxyde de fer précipité à froid et de chaux. Ce corps se décompose à froid jusqu'à ce que la teneur en chaux de la dissolution soit de 0[gr], 60 par litre.

Chlorosels de chaux. — En cherchant à obtenir en cristaux isolés les composés précédents, par fusion, en présence d'un excès de chlorure de calcium, j'ai préparé une série de combinaisons non encore connues de ces différents corps avec le chlorure de calcium.

Chlorosilicate de chaux

$$SiO^2, 2CaO, CaCl^2.$$

Cristaux fusibles, décomposés par l'eau, peu altérables dans l'alcool à 90°.

Chloroborate de chaux

$$BoO^3, 3CaO, CaCl^2.$$

Cristaux tricliniques très bien formés, rapidement décomposés par l'eau et lentement par l'alcool absolu.

Chloroferrite de chaux

$$Fe^2O^3, CaO, CaCl^2.$$

Cristaux dichroïques très facilement clivables, inaltérables dans l'eau ; lentement attaqués par l'acide acétique dilué.

Sur quelques combinsisons des oxydes de plomb et de cuivre.

On sait que le cuivre peut être séparé de l'argent par coupellation, en présence d'un excès de plomb. Sans plomb, l'oxyde de cuivre, difficilement fusible, ne peut pénétrer dans la coupelle. En cherchant à préciser le rôle du plomb dans cette opération, j'ai reconnu la furmation d'un composé très fusible et bien cristallisé répondant à la formule

$$PbO, Cu^2O.$$

C'est bien de l'oxydule de cuivre qu'il renferme; il y a, en effet, un abondant dégagement d'oxygène pendant la fusion d'un mélange d'oxyde de plomb et d'oxyde cuivrique.

D'autre part, en cherchant à préparer différents plombates métalliques, j'ai obtenu, par décomposition du mélange des azotates, le plombate de cuivre

$$PbO^2, 2CuO.$$

Par l'action de la chaleur, ce second composé perd de l'oxygène et reproduit le premier composé.

Borates métalliques.

Antérieurement à mes recherches on admettait que l'acide borique peut se combiner aux bases dans des proportions pour ainsi dire indéfiniment variables. Certains Ouvrages de Chimie n'indiquent pas moins de onze proportions différentes semblables. L'acide borique aurait donc été une exception unique parmi tous les autres acides, puisque celui d'entre eux, l'acide phosphorique, qui présente le plus grand nombre de basicités différentes, n'en possède que trois.

J'ai reconnu que les idées admises au sujet de l'acide borique

étaient de tout point inexactes. Il n'y a, en réalité, que quatre proportions différentes dans lesquelles l'acide borique se combine aux bases proprement dites. Pour un même métal je n'ai pu obtenir d'une façon certaine plus de deux combinaisons différentes; l'existence d'une troisième combinaison semble pourtant assez probable dans certains cas.

1° *Borates monobasiques*. — Il existe des borates très nettement définis répondant à cette formule avec les métaux alcalins et alcalino-terreux. Les borates alcalino-terreux sont depuis longtemps connus. J'ai étudié avec Mallard les borates de potassium et de sodium anhydres. Plus récemment j'ai fait une étude complète des borates de lithium.

En étudiant les conditions d'efflorescence du borax, j'ai montré qu'une molécule d'eau devait être considérée comme de l'eau de constitution de telle sorte que sa formule peut s'écrire

$$Bo^2O^3, NaHO, Aq.$$

C'est un borate acide correspondant au borate neutre.

$$Bo^2O^3, Na^2O, Aq.$$

La formule si complexe à laquelle la théorie atomique conduit pour représenter la constitution du borax anhydre n'a aucune raison d'être, parce que ce corps n'existe pas en temps que composé défini : c'est un simple mélange, un verre tout à fait analogue aux solutions aqueuses.

2° *Borates bibasiques*. — Appartiennent à cette famille les borates de la série magnésienne, qui avaient été préparés par Ebelmen et qui ont été décrits par Mallard. J'avais tout d'abord attribué à ces composés la formule des borates sesquibasiques qui correspondait à la composition des mélanges soumis à la fusion par Ebelmen. Les cristaux triés par Mallard dans ces anciennes préparations étaient d'une dimension et d'une beauté qui semblaient exclure la présence de toute impureté. J'ai reconnu plus tard, en voulant préparer moi-même de semblables borates et après leur avoir trouvé une composition différente, que les cristaux d'Ebelmen étaient enveloppés d'une couche vitreuse, transparente que je n'ai pu mettre en évidence qu'au moyen de plaques minces taillées dans les culots fondus et examinées au microscope.

Pour établir avec certitude la composition de ces borates j'ai dû les

séparer tantôt de l'acide borique, ou des verres boriques par l'action de l'eau et des acides, tantôt de borates plus basiques par l'emploi de l'iodure de méthylène. J'ai préparé et analysé les borates de magnésium, zinc, manganèse et cobalt.

L'existence de borates semblables dans la série des métaux alcalino-terreux est restée douteuse.

3° *Borates tribasiques.* — Pour ces borates je n'ai fait que contrôler, par des méthodes plus précises reposant sur la séparation à l'iodure de méthylène, l'exactitude des conclusions d'Ebelmen.

Les borates tribasiques sont très nets dans la série des métaux alcalino-terreux et dans la série magnésienne. J'ai obtenu également un borate de plomb semblable par dévitrification à basse température d'un verre correspondant à la même composition.

4° *Borates sesquibasiques.* — Les borates sesquibasiques décrits antérieurement n'avaient aucune existence réelle ; c'étaient de simples mélanges. Je n'ai pu obtenir qu'un seul borate répondant à cette formule, le borate de zinc. Il cristallise en très beaux dodécaèdres rhomboïdaux; mais sa cristallisation est difficile à obtenir quand on n'a pas de germes cristallins de même nature pour ensemencer le mélange fondu qui garde très facilement l'état vitreux. Le sel cristallisé est complètement inattaquable aux acides ; le sel vitreux est, au contraire, très facilement attaquable.

Borates de lithium.

L'étude que j'ai faite des borates de lithium avait pour but de préciser la place qu'occupe ce métal par rapport aux métaux alcalins et alcalino-terreux dont les borates sont essentiellement différents. La conclusion a été que par ses borates le lithium se rattache complètement aux métaux alcalins.

Le borate de lithium hydraté présente cette particularité d'être peut-être, de tous les sels connus, celui qui renferme la plus grande quantité d'eau, soit 75 pour 100 de son poids, ce qui conduit à la formule

$$Bo^2O^3, Li^2O, 16H^2O.$$

La solubilité de ce sel présente des particularites intéressantes qui ont été rappelées à l'occasion de mes recherches sur la dissolution (p. 56).

Sur la chaleur de formation de quelques composés du fer et du manganèse.

Pour déterminer la quantité de chaleur que dégagerait une réaction impossible à produire directement dans le calorimètre, la méthode générale indiquée par M. Berthelot consiste à amener par un procédé quelconque, à un même état final, d'une part les corps réagissants, d'autre part les produits de la réaction, et à faire la différence des chaleurs dégagées. On emploie généralement dans ce but, pour l'étude des composés inorganiques, l'action d'une base ou d'un acide fort. J'ai pensé que, pour certains corps inattaquables aux acides, on pourrait, avec profit, employer la voie sèche, les brûler en présence d'un excès de charbon. En appliquant cette méthode aux composés du fer et du manganèse et les ramenant ainsi à l'état d'oxyde magnétique, j'ai pu déterminer la chaleur de formation de leurs oxydes, carbonates et silicates anhydres; celle de leurs carbures.

J'ai reconnu ainsi que la chaleur de formation des carbonates de fer et de manganèse naturels, qui sont anhydres, est bien supérieure à celle des mêmes carbonates précipités, qui sont hydratés. Cela explique la différence de stabilité, à l'air, de ces deux variétés de carbonates.

La chaleur de formation des silicates est toujours extrêmement faible; cela explique leur facile décomposition par l'acide carbonique.

MESURE DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.

L'absence de procédés pratiques et rigoureux pour la mesure des températures élevées a, pendant longtemps, rendu impossibles les recherches aux températures supérieures à 400°. L'importance capitale que présentent de semblables recherches avait cependant conduit de nombreux savants à chercher des méthodes pyrométriques se prêtant à la fois à des mesures exactes et précises; il suffit de mentionner les travaux bien connus de Wedgwood, Becquerel, Pouillet, Sainte-Claire Deville, Siemens; mais on n'était arrivé à aucun résultat satisfaisant; la plupart des méthodes proposées ne comportaient aucune précision; deux seulement pouvaient se recommander à ce point de vue : le thermomètre à air à réservoir de porcelaine de H. Sainte-Claire Deville et la méthode calorimétrique de Pouillet avec emploi d'une masse de platine. Mais les pyromètres en porcelaine sont si difficiles à obtenir avec une glaçure imperméable et si fragiles que l'on ne peut songer à les employer pour les recherches courantes du laboratoire et *a fortiori* de l'industrie. La méthode calorimétrique, certainement plus pratique, a l'inconvénient de ne pas donner d'indications continues qui, dans bien des cas, sont indispensables. Enfin, le prix élevé du platine l'avait fait remplacer, pour le travail des usines, par du fer, ce qui enlève toute valeur à la méthode.

Reprenant un à un l'étude des procédés pyrométriques proposés antérieurement, j'ai cherché à me rendre compte des défauts qui en avaient empêché l'emploi, de façon à les faire disparaître. J'y suis arrivé pour trois d'entre eux :

Le procédé thermo-électrique de Becquerel et Pouillet;

Le procédé optique d'Edmond Becquerel;

Le procédé calorimétrique de Pouillet et Regnault.

Pour les deux premiers, je n'ai fait que conserver le principe de la méthode et j'ai dû recourir à des dispositifs expérimentaux complètement nouveaux. Pour le dernier, je n'ai eu à modifier que la masse métallique, ce qui a suffi pour rendre à cette méthode toute la précision qu'elle comporte.

Aujourd'hui, mes procédés de mesure des températures élevées ont été sanctionnés par une pratique de plusieurs années. Je crois être au-dessous de la vérité en disant que les neuf dixièmes au moins des mesures semblables se font par leur emploi, aussi bien dans les laboratoires scientifiques que dans les usines. La publication de mes recherches sur ce sujet a été le point de départ des travaux si nombreux qui se font actuellement sur les différentes propriétés de la matière aux températures élevées : fusibilité, dilatation, double réfraction, etc.

Procédé thermo-électrique. — Becquerel, en 1834, eut le premier l'idée d'utiliser les phénomènes thermo-électriques pour la mesure des températures élevées et proposa l'emploi du couple platine-palladium. Pouillet mit le premier en œuvre cette méthode en se servant d'un couple platine-fer. Edmond Becquerel employa le couple proposé par son père, non pas précisément pour la mesure directe des températures, mais comme intermédiaire de comparaison dans les mesures faites avec le thermomètre à air. Enfin, vers la même époque, Regnault fit une étude complète sur ce sujet, qui l'amena à condamner formellement cette méthode; depuis, les couples thermo-électriques ne furent plus employés à la mesure des températures élevées.

Malgré leurs inconvénients graves, les couples thermo-électriques présentent des avantages tellement précieux : petit volume du corps thermométrique, de la soudure, qui lui permet de se mettre à peu près instantanément en équilibre de température avec le corps étudié; possibilité de mettre le galvanomètre, l'appareil de mesure, à une distance quelconque du foyer où l'on expérimente, qu'il m'a paru intéressant de reprendre l'étude de ce procédé pour la mesure des températures élevées et de chercher à remédier à ses défauts réels.

J'y suis arrivé en étudiant successivement les trois côtés suivants de la question :

Couple; galvanomètre; graduation.

Couple. — Les savants qui avaient proposé l'emploi des couples thermo-électriques étaient partis de l'idée préconçue que la force électromotrice développée dépend uniquement de la température des soudures et est indépendante de la loi de répartition de la température le long des fils du couple. Cela avait été établi seulement pour certains métaux et pour les températures inférieures à 100°. En reprenant l'étude de ce point de départ fondamental, j'ai reconnu que la loi en question était incorrecte pour le palladium et le fer qui entrent dans la composition de tous les couples proposés jusqu'ici pour la mesure des températures. Il suffit de chauffer au rouge un fil de l'un de ces deux métaux pour développer des forces électromotrices variant irrégulièrement d'un point à l'autre. Ces forces électromotrices anormales sont assez grandes pour entraîner des erreurs de plus d'une centaine de degrés dans la mesure des températures élevées. J'ai reconnu par contre que le platine pur et quelques-uns de ses alliages, dont le platine iridié et surtout le platine rhodié, ne présentent pas ce défaut. Il existe une relation déterminée entre la température et la force électromotrice d'un couple platine et platine iridié ou rhodié; on peut donc employer ces couples à la mesure des températures. Le platine rhodié doit être préféré au platine iridié, parce que l'écrouissage modifie beaucoup moins ses propriétés thermo-électriques et qu'il devient bien moins rapidement cassant sous l'action prolongée de la chaleur. Ces conclusions ont été absolument confirmées par une étude très soignée due à MM. Holborn et Wien, qui a été faite récemment à l'Institut technique de Charlottenburg.

Galvanomètre. — L'intensité du courant produit par le couple, qui peut seule être mesurée, n'est proportionnelle à la force électromotrice qu'autant que la résistance du circuit reste constante. Cette constance absolue est impossible parce que les fils du couple, en s'échauffant, augmentent de résistance, mais on peut rendre cette variation négligeable en employant un galvanomètre de grande résistance. Le couple que j'ai adopté, Pt-Pt$+\frac{1}{10}$Rh, fait avec des fils de $0^{mm},5$, présente une résistance de 2 ohms par mètre courant de couple. Il faut employer un galvanomètre d'au moins 200 ohms pour pouvoir négliger la variation de résistance du couple.

Cette condition remplie, le choix du systeme de galvanometre, qui théoriquement semble indifférent, présente au contraire, dans la pratique, une très grande importance. Les galvanomètres à aiguille mobile sont d'un réglage si délicat, sont si sensibles aux trépidations du sol et si lents dans leurs indications qu'il est impossible de songer à les sortir du laboratoire.

L'emploi des couples pour la mesure des températures n'a pu devenir réellement pratique que grâce au galvanomètre à cadre mobile de MM. Deprez et d'Arsonval, appareil très robuste qui possède en même temps une grande sensibilité. Mais, pour l'adapter au but que je poursuivais, j'ai dû faire modifier quelques détails dans sa construction usuelle. Il a fallu remplacer les fils de suspension en argent recuit par des fils de maillechort fortement écrouis, de façon à assurer l'invariabilité du zéro de la graduation; remplacer le fil en cuivre du cadre par du fil de maillechort, pour se débarrasser de l'influence de la température ambiante sur la résistance du cadre; enfin, augmenter l'espace libre existant entre le cadre et les pièces fixes aimantées, de façon à empêcher les influences perturbatrices dues au frottement des poussières ou filaments de soie qui existent toujours dans cet intervalle. Sa largeur ne doit jamais descendre au-dessous de 1^{mm} et rester autant que possible au voisinage de 2^{mm}. Ce sont les difficultés provenant de ces frottements qui m'ont arrêté le plus longtemps.

Graduation. — Les soudures thermo-électriques, comme du reste tout autre corps chauffé à une température élevée, se détruisent plus ou moins rapidement à l'usage. D'autre part, le pouvoir thermo-électrique des métaux est considérablement modifié par les plus faibles changements de composition chimique. Il en résulte que la graduation d'un couple doit être répétée non seulement quand on en change les fils, mais même quand on les raccourcit seulement de quelques centimètres. Si la graduation devait chaque fois être faite au moyen du thermomètre à air, les avantages de la méthode thermo-électrique deviendraient complètement illusoires. J'ai recommandé un mode de graduation empirique comportant l'emploi d'un certain nombre de points fixes d'ébullition (eau et soufre) et de fusion (or et platine).

L'exactitude des mesures des températures ainsi faites est subordonnée à la précision avec laquelle les points fixes employés sont connus, mais on a l'avantage d'avoir partout des déterminations comparables et concordantes à quelques degrés près. Si les températures données dans les travaux publiés en Allemagne sont généralement plus élevées qu'en France et en Angleterre, cela tient à ce qu'en Allemagne on prend pour le point de fusion de l'or 1070° résultant des déterminations de Holborn et Wien; tandis qu'en France et en Angleterre on a conservé, comme je l'avais recommandé, la température de 1045°, résultant des premières déterminations de M. Violle.

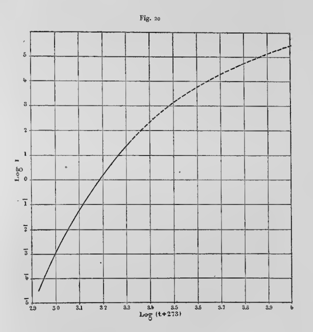
Pyromètre optique. — Ed. Becquerel avait proposé, en 1864, de ramener la mesure des températures élevées à la mesure de l'intensité des radiations rouges émises par les corps incandescents. Mais cette méthode n'avait jamais été réalisée d'une façon complète et encore moins employée. J'ai eu à me préoccuper d'établir un type de *photomètre* convenable pour ces mesures et de déterminer la *loi du pouvoir émissif* des corps en fonction de la température.

Photomètre. — J'ai pris comme point de départ de mes recherches un photomètre étudié par M. Cornu en vue des mesures spectroscopiques, dans lequel on ramène à égalité d'intensité les images juxtaposées d'une flamme étalon et de la source lumineuse étudiée au moyen d'un œil-de-chat et de verres absorbants. Dans le cas de la mesure des températures, il se présentait une difficulté spéciale résultant des variations extrêmes d'intensité qui peuvent se rencontrer et du changement de nuance des corps incandescents. Les verres rouges ne sont pas rigoureusement monochromatiques et le pouvoir absorbant des verres fumés qui sont aujourd'hui fabriqués avec du cobalt est très irrégulier. Je suis arrivé à maintenir invariable la nuance de la radiation rouge utilisée, ce qui est indispensable pour la précision des mesures, au moyen de verres absorbants d'une composition spéciale, renfermant du cuivre au lieu de cobalt.

Loi du rayonnement. — J'ai dû entreprendre sur ce sujet de nouvelles recherches, parce que celles qui avaient été faites auparavant n'embrassaient pas un intervalle suffisant de l'échelle des tempéra-

tures et surtout parce que l'on ne s'était pas suffisamment préoccupé dans ces recherches de l'influence de la température de l'enceinte sur le rayonnement des corps. Comme l'a montré Kirchhoff, les corps rigoureusement noirs, c'est-à-dire ayant un pouvoir diffusif nul, présentent seuls un éclat indépendant de la température de l'enceinte.

Fig. 20



Mes mesures d'éclat ont été faites sur la soudure d'un couple thermo-électrique recouverte d'oxyde magnétique fondu. Ce corps a un pouvoir émissif de 0,9, c'est-à-dire très voisin de l'unité.

J'ai trouvé ainsi, pour la loi de variation, en fonction de la température, de l'intensité des radiations rouges traversant un verre rouge foncé ($\lambda = 650$)

$$I = 10^{6,7} . T^{-\frac{3210}{T}},$$

dans laquelle l'unité d'intensité correspond à la partie la plus brillante de la flamme d'une bougie.

Au cours de ces recherches, j'ai fait, à diverses températures, des déterminations du pouvoir émissif de différents corps; voici, entre autres, une série à 1300° rapportée au pouvoir émissif de l'oxyde magnétique de fer pris comme unité :

Oxyde magnétique, charbon	1
Palladium	0,6
Platine mat	0,4
Platine poli, kaolin	0,25
Magnésie	0,1

Enfin, j'ai incidemment vérifié le fait annoncé par Kirchhoff que, dans une enceinte fermée à température uniforme, l'éclat ne dépend que de cette température et est indépendant du pouvoir émissif.

Méthode calorimétrique. — La méthode calorimétrique avec emploi d'une masse de platine, qui avait été recommandée par Pouillet, était, avant mes recherches, le seul procédé exact qui pût être employé pour la mesure des températures élevées, surtout depuis les travaux de M. Violle, qui ont définitivement fixé la loi de variation de la chaleur spécifique du platine. Mais le prix élevé de ce métal avait empêché de l'employer dans les usines, où on le remplaçait par du fer, ce qui enlevait toute valeur à la méthode. J'ai indiqué l'emploi du nickel, parce que ce métal est moins oxydable et surtout ne présente pas de changements d'états allotropiques aux températures élevées. J'ai dirigé les expériences faites par les ingénieurs de la Compagnie parisienne du gaz pour déterminer la chaleur spécifique de ce métal. Aujourd'hui, le calorimètre à nickel est exclusivement employé par la Compagnie parisienne du gaz et quelques autres industries.

Mesures de températures élevées.

En dehors des mesures de températures élevées, faites au cours de mes recherches d'ordre purement scientifique, j'ai appliqué ces procédés de mesure à la détermination des températures les plus élevées réalisées dans quelques-uns des phénomènes les plus importants de la nature ou de l'industrie. En publiant pour la première fois ces résultats en 1892, je disais : « Ces résultats sont en contradiction absolue avec les estimations faites antérieurement et ne seront sans doute pas acceptés sans contestation. Je serais heureux si leur publication pouvait provoquer des expériences contradictoires sur le même sujet. » Mes chiffres, accueillis d'abord avec un certain scepticisme, sont aujourd'hui admis par tout le monde. J'ai ainsi baissé de 500° la température du four à acier, que l'on estimait à 2000°; de 400° celle des fours à porcelaine, que l'on estimait à 1800°, et de 200° celle des fours à fabriquer le gaz d'éclairage, que l'on estimait à 1200°.

Voici quelques-uns de ces chiffres :

Acier Bessemer	1580° à 1640°
Acier Martin	1490 à 1580
Fours de verrerie	1375 à 1400
Fours à porcelaine	1250 à 1370
Lampe à arc	4100
Lampe à incandescence	1800
Soleil	7600

Cette détermination de la température du Soleil a été la première présentant un degré quelconque de vraisemblance. Elle a été confirmée par les expériences plus récentes de MM. Wilson et Gray, qui ont été faites par une méthode toute différente.

CÉRAMIQUE.

Constitution des argiles.

Les argiles plastiques ordinaires sont la base essentielle de tous les produits céramiques, autres que la porcelaine dure. Leur importance industrielle est donc considérable, et pourtant on ne savait à peu près rien sur leur constitution chimique. Je me suis proposé de combler cette lacune.

J'ai pu établir que l'argile n'était pas, comme on le supposait, un mélange indéterminé et essentiellement variable de silice, silicates d'alumine et alumine, mais bien un composé parfaitement défini, répondant, comme M. Schlœsing l'avait déjà montré pour le kaolin, à la formule

$$2\,SiO^2, Al^2O^3, 2\,H^2O,$$

mêlé à des proportions variables de sable quartzeux. Dans les argiles plastiques, ce silicate d'alumine est cristallisé en minces lamelles agissant énergiquement sur la lumière polarisée quand on les regarde par la tranche; dans les halloysites, qui ont les mêmes propriétés chimiques, le même composé semble amorphe. Cette différence doit provenir de ce que les unes se sont formées en présence d'eau liquide qui a pu servir de véhicule à la cristallisation, tandis que les autres se seraient formées en présence de vapeur d'eau.

L'argile et le kaolin sont deux variétés allotropiques d'un même composé, qui se distinguent entre autres par les températures différentes auxquelles elles perdent leur eau. On sait du reste qu'il existe deux variétés cristallisées de ce composé : la kaolinite et la levériérite qui se séparent nettement par leurs propriétés optiques; les argiles proprement dites pourraient bien être identiques à la levériérite comme le kaolin l'est à la kaolinite.

Pour caractériser les argiles, j'ai étudié l'action de la chaleur en enregistrant photographiquement les lois de leur échauffement. La *fig.* 22 est la reproduction des clichés ainsi obtenus.

Fig. 21.

Ho S Se Au
20° 100° 448° 665 1045
1
2
3
4
5

Les halloysites et les argiles, par échauffement rapide, perdent leur eau hygrométrique avant 290°; leur eau de combinaison entre 600° et 700° (depuis 500° quand l'échauffement est lent); enfin elles dégagent à 900° (plus bas si l'échauffement est lent) une quantité considérable de chaleur et à partir de ce moment leur alumine est devenue insoluble dans les acides.

J'ai appliqué la même méthode d'examen à d'autres silicates d'alumine moins importants : pyrophyllite, allophane, stéargilite, et aux différents hydrates de l'alumine : alumine précipitée, bauxite, etc.

J'ai fait des essais, infructueux jusqu'ici, pour reproduire artificiellement l'argile. En décomposant par dialyse une solution de silico-aluminate de soude dans un excès de soude caustique, j'ai obtenu une masse blanche exempte d'alcalis, mais ne présentant, sous l'action de la chaleur, aucune des propriétés caractéristiques des argiles.

Constitution des marnes.

On avait toujours admis, sans preuve directe il est vrai, que les marnes et calcaires marneux étaient constitués par des mélanges d'argile et de calcaire. Mes études sur le ciment m'avaient montré que, dans les marnes, le rapport de la silice à l'alumine est bien plus élevé

que celui que j'avais trouvé pour les argiles véritables, et, cependant, il n'y a jamais dans ces matières de sable quartzeux dont la présence aurait pu élever la teneur en silice.

Pour élucider cette question, j'ai enlevé le calcaire par l'acide acétique, et reconnu que le résidu obtenu ne présente aucun des caractères de l'argile; il est souvent très bien cristallisé, généralement assez homogène et d'une nature très variable suivant la provenance des calcaires marneux. Les analyses que j'ai faites d'un certain nombre de ces silicates viennent se grouper autour de trois types bien différents :

Un silicate d'alumine hydraté assez complexe, mais ne renfermant pas d'alcalis;

Un silicate d'alumine hydraté renfermant de la potasse et se rapprochant par sa composition de la bravaisite ;

Un silicate de magnésie hydraté très pur répondant exactement à la formule

$$2SiO^2, MgO, o,5H^2O.$$

Sur la dilatation des différentes variétés de la silice.

Un des problèmes les plus délicats de la Céramique est la réalisation de l'accord des pâtes et des couvertes. Cet accord, très facile à obtenir avec la porcelaine, est au contraire à peu près impossible à obtenir avec la faïence fine. J'ai pensé que la raison de cette anomalie devait tenir à quelques particularités de la dilatation des éléments des pâtes céramiques. Les deux plus importants de ces éléments sont : d'une part, l'argile; d'autre part, la silice, qui est employée tantôt à l'état de sable quartzeux, tantôt à l'état de silex broyé.

L'argile présente une dilatation régulière et assez faible, dont la seule particularité est de croître de moins en moins rapidement à mesure que la température s'élève, tandis que celle des verres qui constituent les couvertes croît de plus en plus rapidement.

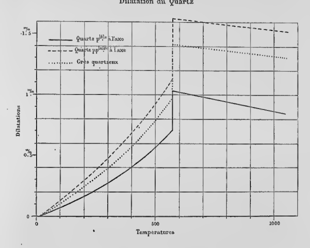
Toutes les variétés de silice, au contraire, sauf la silice amorphe, présentent des anomalies considérables qui n'avaient pas été reconnues jusqu'ici. Mes mesures ont été faites par la méthode photographique, sur des tiges de 100^{mm}. Les pointés étaient faits au $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Les courbes (*fig.* 22) donnent les résultats relatifs au quartz.

On voit qu'à 570° le quartz éprouve, dans toutes ses dimensions, un accroissement brusque qui est la cause des ruptures bien connues résultant de l'action de la chaleur sur ce corps. Au-dessus de 570° la

Fig. 22.

Dilatation du Quartz



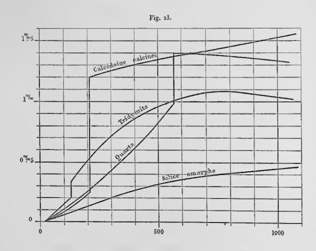
dilatation devient négative; le quartz se contracte au fur et à mesure que la température s'élève.

Les autres variétés de silice cristallisée, calcédoine et tridymite, présentent des anomalies semblables, comme le montrent les courbes ci-dessous (*fig.* 23).

On remarque ce fait intéressant que la dilatation de la calcédoine présente la plus grande analogie avec celle du quartz. Jusqu'à 570°, les deux courbes se superposent exactement; au-dessus, il n'y a plus

de mesures possibles parce que la calcédoine, en se fendillant dans tous les sens, prend des allongements permanents qui masquent la dilatation calorifique réelle. Pour ces deux motifs, on n'a pas donné, dans le Tableau, de courbe spéciale à la calcédoine naturelle. Cela conduit à attribuer à ces deux variétés de silice une même molécule élémentaire, dont les groupements différents seraient la seule cause des différences cristallographiques existant entre elles.

Fig. 23.



On constate en outre que par la seule action de la chaleur la calcédoine éprouve une transformation profonde, qui en modifie complètement les propriétés, comme le montre la courbe relative à la calcédoine calcinée.

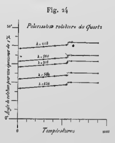
Ces particularités de la silice donnent immédiatement l'explication d'un grand nombre de faits observés depuis longtemps dans la fabrication des produits céramiques, mais qui semblaient échapper à toute loi régulière. L'accord de la pâte et de la couverte est facile dans la

porcelaine et impossible dans la faïence, parce que, dans le premier cas, une demi-fusion a fait passer tout le quartz à l'état de silice amorphe, ce qui n'a pas lieu dans le second cas. La manière différente de se comporter du quartz et du silex dans la pâte de faïence, l'influence de la température de cuisson, ont leur explication dans les mêmes anomalies de la dilatation.

Polarisation rotatoire du quartz.

Après avoir constaté que le quartz, sous l'action de la chaleur, éprouve à 570° une augmentation brusque et réversible dans ses dimensions linéaires, j'ai pensé qu'il serait utile, pour démontrer l'existence d'une véritable transformation allotropique, d'établir que les autres propriétés physiques éprouvent également, à la même température, une variation brusque. Une première série d'expériences ayant porté sur la polarisation rotatoire ont confirmé ces prévisions. A 570° la polarisation rotatoire change brusquement d'une quantité qui est égale à 4,3 pour 100 de sa valeur à 0°.

Fig. 24



Cette transformation allotropique du quartz présente cette particularité curieuse, dont on ne connaissait pas encore d'exemples, que les deux états différents du quartz appartiennent au même système cristallisé et possèdent tous deux la polarisation rotatoire ; les paramètres du cristal éprouvent seuls un léger changement.

Les mesures de polarisation ont porté sur un intervalle de température de 1000° et sur des longueurs d'onde variant de $\lambda = 656$ à $\lambda = 279$, c'est-à-dire comprenant toute l'étendue du spectre visible et ultra-violet. Les principaux résultats des expériences relatives aux radiations visibles sont résumés dans les courbes ci-dessus (*fig.* 24).

On peut représenter très exactement ces résultats par des formules indépendantes de la longueur d'onde :

De 0° à 570°.......... $\rho_t = \rho_0 \left(1 + \frac{9,6}{10^5} t + \frac{2,17}{10^7} t^2\right)$

A 570°.......... $\Delta\rho = 0,043\ \rho_0$

De 570° à 1000°........ $\rho_t = \rho_0 \left[0,165 + \frac{1,5}{10^5} (t - 570°)\right]$

les angles de rotation sont rapportés à une épaisseur de 1^{mm} à 0°.

Sauf pour la radiation ultra-violette, les écarts entre le calcul et l'observation n'atteignent pas 0°, 2.

Variation de la biréfringence du quartz, de la barytine et du disthène.

(En commun avec M. Mallard.)

Ces expériences ont été entreprises pour vérifier l'existence d'un changement brusque dans la biréfringence du quartz à la température de 570°, que permettaient de prévoir mes recherches antérieures sur la dilatation et la polarisation rotatoire de ce corps. Les mesures ont été faites par la méthode photographique en utilisant les franges de Fizeau et Foucault. Les pointés sur les clichés étaient faits au $\frac{1}{100}$ de millimètre. L'étendue du spectre utilisé s'étendait de $\lambda = 589$ à $\lambda = 390$.

L'ensemble des résultats de nos expériences pour les différentes longueurs d'onde est exactement représenté par les formules suivantes qui donnent la différence Δ des indices principaux :

De 0° à 570°.... $10^5 \Delta = 878,2 - 0,0919 t - 0,000184 t^2 + (12,68 + 0,00072 t) \frac{1}{\lambda^2}$,

A 570° .... $10^5 \Delta = 22,3 + 2,73 \frac{1}{\lambda^2}$,

De 570° à 1000°. $10^5 \Delta = \left(743,2 + 10,36 \frac{1}{\lambda^2}\right) [1 + 0,0000755 (t - 570)]$.

Nous avons ensuite utilisé les appareils installés pour ces expériences à faire des études semblables sur la biréfringence de la barytine et du disthène. La variation de la biréfringence de ces corps avec la température suit des lois beaucoup plus simples que dans le cas du quartz.

MORTIERS ET CIMENTS.

Le durcissement des mortiers est un phénomène essentiellement chimique. Ce fait a été établi, pour le plâtre, par les recherches de Lavoisier; le durcissement est le résultat de l'hydratation de la pierre à plâtre, à laquelle on a enlevé son eau par une cuisson préalable. Vicat a montré que les propriétés hydrauliques des chaux et ciments se rattachaient à l'action de l'eau sur les silicates et aluminates de chaux. Depuis ces premières études, nos connaissances théoriques sur ce sujet étaient restées complètement stationnaires, malgré les efforts de savants distingués. On n'était pas arrivé à préciser la nature exacte des réactions chimiques qui se produisent dans les mortiers; on n'avait pas cherché à expliquer le phénomène de cristallisation que Lavoisier avait reconnu dans l'hydratation du plâtre; enfin, on se contentait d'expliquer le durcissement par l'enchevêtrement des cristaux formés : explication tout à fait insuffisante, car un précipité chimique cristallin qui présente le maximum d'enchevêtrement possible ne possède aucune dureté.

J'ai étudié le durcissement des mortiers à ces trois points de vue, *chimique*, *physique*, *mécanique*, et j'ai établi les principes généraux qui régissent ces phénomènes.

Étude chimique du durcissement des mortiers.

Plâtre. — On admettait depuis Lavoisier que le plâtre cuit était du sulfate de chaux anhydre. La présence constante d'eau indiquée par l'analyse était attribuée à un défaut de cuisson, à la présence d'une certaine quantité de gypse non déshydraté. J'ai montré qu'en réalité le plâtre était constitué par un hydrate intermédiaire du sulfate de chaux

$$SO^3, CaO, o, 5H^2O,$$

de composition chimique identique à celle des incrustations des chaudières marines. J'ai caractérisé l'existence de ce produit comme espèce chimique, définie par les conditions de température dans lesquelles il se produit et se décompose.

J'ai été amené, dans ces recherches, à reconnaître l'existence d'une température de décomposition distincte de la température de dissociation. Depuis la découverte de la dissociation par H. Sainte-Claire Deville, on admettait que la température de cuisson d'un corps décomposable par la chaleur était celle pour laquelle sa tension de dissociation était égale à la pression atmosphérique. En réalité, à cette température, la vitesse de décomposition est, en général, infiniment petite; il faut la dépasser notablement pour atteindre une vitesse finie, et, plus le chauffage sera rapide, plus la température de décomposition sera élevée. Mais, pratiquement, cette variation de la température de décomposition ne peut varier qu'entre des limites très resserrées. La vitesse de réaction croissant suivant une fonction exponentielle de la température, il suffit d'une très faible élévation de température pour passer d'une vitesse insignifiante à une vitesse supérieure à celle qui peut être réalisée dans l'échauffement, en raison du temps nécessaire à la pénétration de la chaleur dans la masse par conductibilité. C'est ainsi qu'en opérant sur 1^{gr} de gypse et le déshydratant par un chauffage rapide en quelques secondes, j'ai trouvé une température de décomposition de 135°, tandis que, dans des expériences faites aux usines d'Argenteuil sur une centaine de kilos de pierre à plâtre, on a trouvé 125°, ce qui fait seulement un écart de 10° pour des conditions extrêmes de rapidité d'échauffement.

» L'hydrate intermédiaire $SO^3, CaO, 0,5H^2O$ n'achève de perdre son eau qu'à une seconde température de décomposition plus élevée et voisine de 165°. Cet écart suffit pour caractériser comme hydrate défini le plâtre ordinaire. Cette température de décomposition est d'ailleurs la même pour les incrustations des chaudières marines, qui sont parfaitement cristallisées et présentent la même composition.

Ciments et chaux hydrauliques. — Vicat avait reconnu que le silicate de chaux était l'élément actif du durcissement des produits hydrauliques et que les aluminates de chaux ne jouaient qu'un rôle secon-

daire; mais toutes les tentatives faites depuis Vicat pour reproduire synthétiquement ce silicate hydraulique avaient échoué. Reprenant l'étude des silicates de chaux, j'ai montré qu'il en existe trois constituant des espèces chimiques définies distinctes (p. 58).

Le silicate monobasique ou wollastonite SiO^2, CaO se conserve totalement inaltéré au contact de l'eau; il ne joue aucun rôle dans le durcissement. C'est d'ailleurs un composé connu et étudié depuis longtemps.

Le silicate tricalcique $SiO^2, 3CaO$ est l'élément actif par excellence des ciments. On ne peut l'obtenir directement par fusion des éléments dans les proportions convenables; il ne se produit dans ces conditions qu'un mélange de silicate dicalcique et de chaux vive. Le premier de ces corps se reconnaît à la pulvérisation au refroidissement, le deuxième à l'élévation de température produite par l'action de l'eau qui se combine immédiatement à la chaux libre. La température nécessaire pour la fusion de ce mélange est d'ailleurs voisine de celle de la fusion du platine, c'est-à-dire bien supérieure à celle qui est réalisée industriellement dans les fours à ciments. J'ai donné plus haut le procédé détourné qui m'a permis de l'obtenir au laboratoire.

L'examen, en lumière polarisée, des lames minces de roches de ciments cuits montre qu'elles sont principalement constituées par des cristaux incolores, à contours sensiblement cubiques et présentant une double réfraction très faible. L'examen chimique sous le microscope dénote l'absence, dans ces cristaux, de fer et d'aluminium. L'intervalle entre ces cristaux est rempli d'une matière fortement colorée, ferrugineuse et alumineuse, dont le mode de répartition indique une solidification postérieure à la formation des cristaux cubiques auxquels elle a servi de fondant et de dissolvant pour rendre possible la cristallisation. Certains ciments, les grappiers de chaux hydrauliques siliceuses, qui sont très pauvres en fer et alumine, sont presque exclusivement formés de ces cristaux incolores. Leur analyse répond exactement à la formule $SiO^2, 3CaO$, quelle que soit d'ailleurs leur provenance. Les résultats ont été identiques avec des grappiers du Teil, de Paviers et de Senonches, c'est-à-dire provenant des régions les plus opposées de la France.

Ce silicate tricalcique, qui est l'élément essentiel de tous les ciments

et des chaux hydrauliques, se produit par réaction de la silice sur la chaux au sein d'une gangue fusible due à la présence des oxydes, du fer et de l'aluminium. C'est là, dans les ciments, le rôle essentiel de ces deux corps. Ils sont, pour la majeure partie, engagés dans des combinaisons multiples, analogues à celles qui constituent les laitiers de haut fourneau; elles sont cristallisées et ne possèdent dans cet état aucune propriété hydraulique.

Ces silico-alumino-ferrites de chaux semblent être de la gehlénite $2SiO^2(Al^2O^3, Fe^2O^3), 3CaO$. Ils en possèdent en tout cas les propriétés chimiques.

Une autre partie de l'alumine est à l'état d'aluminate de chaux et concourt à augmenter la rapidité initiale de prise du ciment, sinon son durcissement définitif. On reconnaît l'existence des aluminates par l'action de l'eau en grand excès qui dissout une certaine quantité d'aluminate de chaux. Les proportions relatives d'aluminate et de silico-aluminate varient avec la quantité de chaux contenue dans le mélange; le silico-aluminate augmente à mesure que la proportion de chaux diminue. Quand la proportion de chaux devient trop faible, on voit apparaître le silicate dicalcique qui se reconnaît aisément sur les plaques minces à son opacité, résultat des fentes qui le traversent en tous sens.

La connaissance des composés qui existent dans les ciments cuits ou hydratés m'a permis de déterminer les réactions qui amènent leur durcissement. La plus importante, qui résulte de l'action de l'eau sur le silicate tribasique de chaux, peut s'écrire

$$SiO^2, 3CaO + Aq = SiO^2, CaO, 2,5HO + 2CaO, HO.$$

La mise en liberté de la chaux hydratée peut être démontrée par l'étude optique de plaques minces de ciments. On reconnaît au travers de la masse de grandes lamelles hexagonales qui possèdent la double réfraction énergique de l'hydrate de chaux et la composition chimique correspondante. Aucun procédé semblable ne peut démontrer l'existence du silicate hydraté, mais on peut caractériser sa présence en lavant le ciment avec des quantités croissantes d'eau. On arrive à une teneur fixe en chaux qui correspond à celle de décomposition de ce silicate. L'exactitude de cette réaction peut encore être démontrée par

de puissantes raisons d'analogie tirées de l'étude des sels de baryte.

J'ai reconnu qu'en présence de l'eau il ne se forme qu'un seul silicate de baryte qui s'obtient en gros cristaux et dont la composition est

$$SiO^2, BaO, 6HO.$$

Le silicate dibarytique anhydre fait prise au contact de l'eau en donnant une masse complètement cristallisée dans laquelle on reconnait, sans aucun doute possible et par l'examen optique et par les lavages à l'eau, le silicate hydraté et l'hydrate de baryte

$$SiO^2, 2BaO + Aq = SiO^2, BaO, 6HO + BaOAq.$$

La réaction est donc semblable à celle des sels de chaux, à cette différence près, que le silicate dicalcique n'est pas altéré par l'eau et que le silicate tricalcique l'est seul.

Pour l'aluminate de chaux, si l'on admet la formule à trois équivalents de chaux, la réaction de l'eau donne lieu à une simple combinaison par addition

$$Al^2O^3, 3CaO + 12HO = Al^2O^3, 3CaO, 12OH.$$

Les résultats de ces expériences de laboratoire ont reçu de la pratique une sanction complète. On sait depuis longtemps que la composition des ciments Portland ne peut varier que dans des limites extrêmement resserrées, mais l'on ne pouvait en donner la raison. J'ai pu, d'après les recherches précédentes, fixer la composition théorique d'un bon ciment Portland et je suis précisément tombé sur les résultats auxquels avait conduit la pratique. La proportion de chaux doit être comprise entre les limites correspondant à la production des composés

$$SiO^2, 3CaO \quad \text{et} \quad Al^2O^3, 3CaO,$$
$$SiO^2, 3CaO \quad \text{et} \quad 2SiO^2Al^2O^3, 3CaO,$$

ce qui conduit aux deux conditions

$$CaO < 3(SiO^2 + Al^2O^3),$$
$$CaO > 3(SiO^2 - Al^2O^3),$$

dans lesquelles les quantités des corps sont exprimées en nombres équivalents.

En dehors de ces limites, la chaux en excès reste à l'état libre et amène par son extinction la désagrégation du mortier, ou bien le défaut de chaux amène la production du silicate dicalcique inerte qui se manifeste par la pulvérisation du ciment cuit. En fait, la composition de tous les ciments Portland est comprise entre ces deux limites, et des expériences, faites à la suite de mes études aux usines de Boulogne-sur-Mer, ont montré que plus on se rapproche de la première composition, plus le ciment est énergique. Si industriellement on doit s'écarter un peu de cette limite, c'est à cause de l'imperfection des mélanges qui donnerait par place un excès de chaux.

Étude physique du durcissement des mortiers.

Les réactions chimiques d'hydratation ne suffisent pas à elles seules pour expliquer le durcissement, car la chaux, en s'hydratant, se désagrège au lieu de durcir. Le phénomène du durcissement est corrélatif de celui de la cristallisation, qui a été découvert par Lavoisier dans la prise du plâtre, et que j'ai retrouvé dans tous les autres mortiers.

La cristallisation des mortiers ne peut pas être expliquée par les lois habituelles de la formation des cristaux. Pour faire cristalliser une masse très grande de corps très peu solubles au contact d'une petite quantité d'eau, il faudrait admettre une succession indéfinie de variations de température. En réalité, cette cristallisation résulte, comme je l'ai fait voir, de ce qu'un corps présente autant de coefficients de solubilité distincts que d'états chimiques différents.

Un sel anhydre n'a pas la même solubilité que son hydrate, et chaque hydrate a une solubilité différente. Cela résulte des expériences de Marignac et de Coppet sur le sulfate de soude. J'ai montré qu'il en était de même pour les états dimorphes et les états de combinaison différents. L'iodure jaune et l'iodure rouge de mercure, le carbonate de chaux et le système $CaO + CO^2$ n'ont pas la même solubilité. De plus, l'état du corps qui présente la solubilité moindre est celui qui correspond à l'état d'équilibre stable, celui qui tend à se produire aux dépens des autres états.

Le plâtre cuit est cinq fois plus soluble que le gypse, c'est-à-dire que sa solution est sursaturée par rapport à la solubilité du gypse. Elle

pourra donc laisser cristalliser du gypse, mais alors la solution ne sera plus saturée, par rapport au plâtre, et pourra en dissoudre une nouvelle quantité qui cristallisera bientôt à l'état de gypse. On voit comment une quantité limitée d'eau pourra faire cristalliser une quantité indéfinie de sulfate de chaux : il suffit que, primitivement, ce corps soit dans un état hors d'équilibre et revienne à l'état d'équilibre par l'intermédiaire du dissolvant.

J'ai démontré expérimentalement la production de ces solutions sursaturées pour tous les composés qui interviennent dans les mortiers et un grand nombre de corps analogues qui font prise au contact de l'eau : aluminates de chaux, silicates de baryte, oxychlorure de zinc, sulfate double de chaux et de potasse, carbonate de chaux, etc.

J'ai fait voir, de plus, que la cristallisation des précipités, dont l'importance a été signalée par M. Berthelot, doit être attribuée à la même cause. La précipitation rapide d'un corps peut donner naissance à un de ses états qui n'est pas le plus stable et se transforme ensuite lentement avec dégagement de chaleur. La cristallisation qui accompagne cette transformation résulte de la solubilité plus grande de la variété instable. J'ai fait connaître un exemple très net de cristallisation semblable, celle du précipité de silicate de baryte. Au moment de sa formation, c'est un dépôt impalpable et très volumineux. Après vingt-quatre heures de séjour au contact de l'eau, il se transforme en lamelles cristallines qui peuvent avoir plusieurs millimètres de longueur. J'ai pu suivre le mécanisme de la cristallisation des précipités sur l'iodure de mercure. Ce sel, précipité de sa solution alcoolique, se présente en lamelles jaunes qui se transforment peu à peu en iodure rouge cristallisé. Au fur et à mesure que ces derniers cristaux augmentent, on voit les lamelles jaunes se redissoudre et se ronger sur les bords, accusant ainsi leur plus grande solubilité.

On sait que l'eau, en se combinant avec des matières avides d'eau, ne produit pas toujours un durcissement; avec la chaux, par exemple, il y a, au contraire, désagrégation, pulvérisation, ce que l'on appelle extinction. Toutes les fois que la formation du corps hydraté n'est pas précédée de sa dissolution un effet semblable se produit. L'hydratation par l'eau en vapeur ou ne se produit pas du tout et reste limitée à une couche superficielle infiniment mince, ou, si elle se produit,

elle est accompagnée d'un gonflement. C'est ainsi que le sulfate de chaux gonfle à l'air humide et durcit sous l'eau sans gonfler. Cet effet est bien plus marqué encore avec le sulfate de soude anhydre. C'est là l'explication d'un phénomène qui se produit dans l'extinction des chaux hydrauliques. L'échauffement dû à la réaction de l'eau sur la chaux maintient à l'état de vapeur l'eau qui n'a pas encore réagi. A cet état, elle hydrate la chaux vive et la désagrège, mais reste sans action sur le silicate de chaux, qui peut ainsi traverser indemne la période d'extinction.

Étude mécanique du durcissement des mortiers.

J'ai cherché à rattacher le durcissement des mortiers aux lois générales de la cohésion et de l'adhérence, et j'ai donné, par la même occasion, l'explication du durcissement de l'argile. Tous les cristaux formés pendant le durcissement des mortiers se présentent sous la forme de filaments ou de lamelles très minces : c'est une particularité commune à tous les sels qui se sont déposés de solutions sursaturées; on le vérifie très aisément avec le sulfate, l'hyposulfite, l'acétate de soude et, en général, tous les sels qui se sursaturent facilement. Le développement inégal des cristaux, dans les différentes directions, leur permet d'avoir, les uns avec les autres, de très nombreux points de contact, de telle sorte que les forces d'adhérence qui rattachent un cristal au reste de la masse peuvent égaler et même dépasser la cohésion interne du même cristal. C'est là la cause bien connue de la solidité des tissus formés avec de longues fibres textiles. Il résulte de cette explication que des cristaux de nature chimique quelconque pourront donner des masses cohérentes pourvu que leur forme soit convenable. Tout corps lamellaire devra, comme l'argile, fournir des pâtes plastiques et durcir par dessiccation. Cette conclusion a été vérifiée à la manufacture de Sèvres par M. Vogt, qui a bien voulu, sur ma demande, faire des pâtes de mica broyé et leur a trouvé des propriétés identiques à celles de l'argile.

MÉTAUX ET ALLIAGES.

Dans ces dernières années, les métaux et alliages ont été l'objet de recherches nombreuses tant au point de vue de leurs transformations allotropiques que de leur constitution chimique. J'ai participé d'une façon continue à ces recherches.

Conductibilité électrique des métaux et alliages.

Les expériences de M. Osmond, qui ont amené la découverte capitale des transformations allotropiques du fer, laissaient subsister un doute sur la parfaite réversibilité du phénomène. Ses observations, faites à température variable, semblaient indiquer que la température de transformation était différente à l'échauffement et au refroidissement. J'ai pensé que, pour élucider cette question, il fallait s'adresser à une propriété que l'on puisse mesurer à température constante; j'ai choisi la résistance électrique, en raison de la précision des mesures qu'elle comporte.

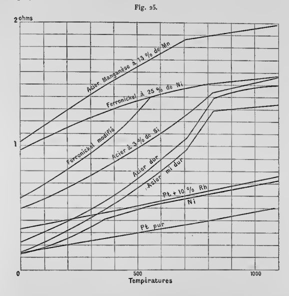
J'ai reconnu ainsi que, au moins dans une atmosphère d'hydrogène, le phénomène était complètement réversible. La même méthode a été appliquée à différents alliages du fer avec le nickel et le manganèse. Enfin, j'ai étendu ces recherches à des métaux et alliages ne contenant pas de fer. Les courbes de la page suivante résument les résultats de mes expériences rapportées à des fils de 1^{mm} de diamètre et 1^{m} de longueur.

Les principales conséquences à en tirer sont que :

1° Pour le fer, la transformation de 850°, à peine visible par la méthode calorimétrique, est, au contraire, très nettement accusée par la méthode électrique. Cette transformation existerait dans les aciers

comme dans le fer doux. Au contraire, la transformation de 750° et celle de la récalescence se font à peine sentir sur la résistance électrique;

Fig. 25.



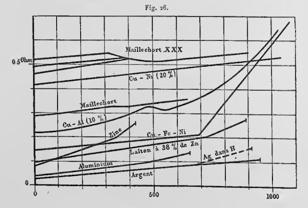
2° Dans les aciers au nickel, le déplacement des points de transformation varie d'une façon continue avec la composition de l'alliage et ne se dédouble pas. Cela prouve que ces alliages fer-nickel ne sont pas constitués par une combinaison de ces métaux juxtaposée à un excès de l'un ou l'autre d'entre eux, mais forment un mélange chimiquement homogène : un mélange isomorphe (*fig.* 25).

Au cours de ces études sur les alliages fer-nickel, j'ai montré que le ferro-nickel (25 pour 100 de Ni) non magnétique pouvait être trans-

formé en ferro-nickel magnétique, métal beaucoup plus dur, par simple chauffage dans l'hydrogène humide, qui brûle une partie du carbone sans oxyder les métaux. Cela explique une des grandes difficultés que l'on rencontre dans le travail du ferro-nickel. Les chauffages nécessaires pour le forgeage ou le laminage de ce métal, en brûlant superficiellement le carbone, provoquent l'apparition sur une profondeur plus ou moins grande de la variété magnétique qui ne se laisse pas travailler avec les outils.

3° L'acier manganèse, découvert par M. Hadfield, présente deux variétés dont l'une est magnétique et l'autre non magnétique. J'ai montré qu'elles étaient caractérisées par des résistances électriques différentes et j'ai donné un moyen beaucoup plus simple que celui de M. Hadfield pour obtenir la variété magnétique (*fig.* 25). Au lieu de recuire pendant mille heures la variété non magnétique, il suffit de la recuire une heure, mais à condition de le faire à une température rigoureusement définie entre 550° et 600°.

Fig. 26.



4° Cette étude des résistances électriques m'a permis de caractériser certaines transformations allotropiques non encore connues,

particulièrement celles de 730° dans le laiton, de 500° dans le bronze d'aluminium, de 350° dans le zinc, de 690° dans un alliage de cuivre-fer-nickel.

5° Dans le maillechort, j'ai reconnu une transformation présentant la double particularité : en premier lieu, de ne se produire qu'avec une extrême lenteur; en second lieu, d'embrasser un intervalle considérable de température, environ 150°. Dès que le refroidissement du métal n'est pas conduit avec une lenteur extrême, plusieurs heures pour franchir l'intervalle critique de température, la transformation ne se produit pas, le métal reste trempé. De telle sorte que les maillechorts employés dans les arts, que l'on refroidit sans précautions spéciales, sont tous trempés. Cela explique l'instabilité souvent constatée dans les résistances électriques construites en maillechort (*fig.* 26).

Au cours de ces recherches, j'ai observé que l'argent, chauffé dans une atmosphère d'hydrogène au contact de matières siliceuses, s'altère dès 500°; sa résistance électrique augmente et son point de fusion s'abaisse d'une trentaine de degrés. Cette altération, que j'avais d'abord attribuée à une simple absorption d'hydrogène, serait plutôt due à une fixation de silicium.

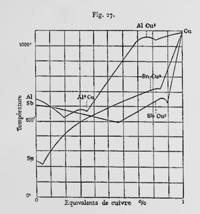
Sur la trempe de l'acier.

Les premières recherches de M. Osmond l'avaient conduit à supposer que la trempe de l'acier avait pour effet de conserver à la température ordinaire la variété du fer normalement stable au-dessus de 850°, qu'il nomme *fer* β, mais il n'avait appuyé cette théorie d'aucune preuve directe. La résistance électrique considérable que j'avais trouvée pour le fer au-dessus de 850° permet de caractériser avec certitude le fer β. En étudiant comparativement la résistance électrique des aciers trempés et non trempés, j'ai montré que le fer β n'était nullement conservé dans la trempe des fers et aciers ordinaires; mais qu'il l'était dans la variété non magnétique du ferro-nickel et de l'acier manganèse. J'ai, par la même occasion, déterminé les températures minima de trempe et étudié l'influence de différents bains de trempe.

Sur la fusibilité des alliages.

Comme suite à mes études sur la fusibilité des mélanges de sels, j'ai fait des recherches semblables sur les alliages métalliques dans le but de préciser leur constitution chimique. J'ai réussi ainsi à caractériser d'une façon très nette, comme le montrent les courbes ci-jointes (*fig.* 27), certaines combinaisons définies qui se forment dans les

Fig. 27.



alliages; en particulier, les combinaisons $SbCu^2$ (notation atomique) Al^2Cu, et $AlCu^3$.

Ces expériences ont mis en évidence ce fait intéressant que les maxima des courbes ne correspondent pas exactement à la combinaison définie, mais seulement à une composition voisine. J'ai montré, par des considérations théoriques, que la non-coïncidence du maximum et de la combinaison définie doit se produire toutes les fois que le coefficient atomique d'abaissement du point de solidification n'est pas le même pour les deux métaux en présence.

Sur la dilatation des métaux.

Pour contrôler les résultats déduits des mesures des résistances électriques, relativement aux transformations allotropiques, j'ai entrepris de déterminer la loi de dilatation de quelques métaux jusqu'à 1000° en employant la méthode photographique qui m'avait servi dans l'étude des produits céramiques. Mais l'oxydation des métaux aux températures élevées a réduit la précision des mesures, et je n'ai pu mesurer avec certitude les petits changements de dimensions qui se produisent au moment des transformations.

J'ai reconnu, d'autre part, dans ces expériences, que les métaux travaillés (forgés et laminés), lorsqu'ils sont chauffés longtemps au rouge, éprouvent des changements permanents de dimensions, qui n'atteignent leur limite qu'après plusieurs heures. Pour certains bronzes, la contraction linéaire permanente a atteint 1 pour 100. J'ai déterminé, sur des métaux convenablement recuits, la dilatation moyenne entre 0° et 1000°; elle a toujours été supérieure à la dilatation entre 0° et 100°. Le rapport entre ces deux coefficients de dilatation moyen oscille aux environs de 1,5.

J'ai plus récemment entrepris, au moyen d'une variante de la méthode de Fizeau, de déterminer, entre 0° et 100°, la dilatation de certains alliages qui paraissaient, d'après l'étude de certaines de leurs propriétés, présenter des anomalies intéressantes à étudier. La série des alliages cuivre et antimoine, dont la courbe de fusibilité présente un maximum pour une composition différente de celle de la combinaison définie $SbCu^2$, a présenté une anomalie semblable dans la courbe des dilatations. Ces expériences sont en cours d'exécution.

Sur la structure des alliages fondus.

Les propriétés mécaniques d'un même alliage fondu varient dans des limites considérables avec les conditions de la coulée. On sait que l'oxydation du métal est la principale cause de ces changements, mais ce n'est pas la seule. Par l'étude micrographique d'un bronze à 10 pour 100 d'étain, coulé dans des conditions différentes, j'ai pu définir l'influence

sur la structure du métal des différentes conditions de la coulée. Le métal, refroidi rapidement en dehors de toute agitation, se solidifie en cristallites enchevêtrés d'autant plus nombreux et, par suite, d'autant moins développés que le métal fondu a été moins fortement chauffé; les cristallites constituent un réseau de fibres allongées dont l'ensemble rappelle l'aspect de plumes d'oiseau ou de feuilles de fougères. Cette structure correspond au maximum de malléabilité du métal. En agitant, au contraire, le métal, la cristallisation se produit en grains irréguliers qui restent séparés les uns des autres; cette structure correspond au minimum de malléabilité. Dans tous les cas, plus le refroidissement est rapide, plus les cristaux sont ténus. Le fait que les centres de cristallisation sont d'autant moins nombreux que la température a été plus élevée au-dessus du point de fusion semble indiquer que les édifices cristallins ne sont pas détruits en totalité aussitôt la fusion achevée.

Sur les composés définis des alliages.

Les composés définis des alliages jouent évidemment un rôle prépondérant dans la détermination de toutes les propriétés des alliages. Il ne suffit pas de caractériser indirectement leur existence par l'étude de telle ou telle propriété (fusibilité, dilatation, etc.). Il y a un intérêt majeur à isoler ces combinaisons pour en étudier les propriétés individuelles. J'ai pu isoler ainsi certains composés en attaquant par des réactifs appropriés des alliages renfermant un excès de métal attaquable. Les deux réactifs qui m'ont donné les meilleurs résultats ont été l'acide chlorhydrique et le chlorure de plomb.

J'ai isolé ainsi les composés $SnCu^3$ des bronzes à excès d'étain; Zn^2Cu des alliages à excès de zinc et $Zn^{10}Fe$. Ce dernier corps est bien un composé défini, car il se présente en cristaux hexagonaux de composition rigoureusement constante, soit qu'on l'isole en attaquant le zinc en excès par le chlorure de plomb, ou en chassant ce métal par volatilisation en le chauffant à son point d'ébullition.

La même méthode d'attaque au chlorure de plomb m'a permis d'établir qu'une petite quantité de cuivre, en présence d'étain et de zinc, se combine en totalité à ce dernier métal.

Enfin, dans une étude d'ensemble sur les alliages métalliques qui a été publié par la *Revue générale des Sciences*, je me suis efforcé de dégager, des nombreuses expériences déjà faites, l'état actuel de nos connaissances positives sur la constitution chimique des alliages, et j'ai tracé un programme des expériences qu'il pouvait être utile d'entreprendre; des recherches importantes ont déjà été faites et se poursuivent dans les directions que j'ai indiquées.

COMBUSTION DES MÉLANGES GAZEUX.

Chargés par les Commissions du grisou d'étudier les différentes questions expérimentales qui pouvaient se rattacher à la sécurité des mines, nous avons, Mallard et moi, pensé que les premières recherches devaient porter sur la combustion même du grisou. L'étude de cette question était restée stationnaire depuis les travaux de Davy, faits à une époque où les chimistes n'avaient pas à leur disposition les moyens précis de mesure que nous possédons aujourd'hui. Nous avons institué des expériences pour déterminer les conditions principales de la combustion du grisou : limite d'inflammabilité, température d'inflammation, vitesse de propagation de la flamme, température de combustion, pression explosive, refroidissement des gaz brûlés. Une fois en possession des nombreux appareils nécessaires pour ces diverses mesures, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étendre nos expériences à quelques autres gaz combustibles : l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le gaz d'éclairage. La comparaison des résultats ainsi obtenus nous a permis de déterminer, ce qui n'avait pas été fait, les chaleurs spécifiques des principaux gaz aux températures élevées, et de donner quelques indications précises sur leur dissociation.

Limite d'inflammabilité.

(En commun avec Mallard.)

Un mélange d'air et de gaz combustible, allumé en un de ses points, ne brûle dans toute sa masse que pour les proportions de gaz combustible dépassant un certain minimum. Ce minimum est, soit d'après nos premières recherches, soit d'après des expériences que j'ai faites plus récemment :

	Volumes de mélange pour 100.
CH^4	6,1
H^2	10
CO	16
C^2H^2	2,7
Gaz d'éclairage	8,1

Au-dessus d'un certain maximum, que nous avons également déterminé, les mélanges cessent de nouveau d'être combustibles.

Ces limites d'inflammabilité varient un peu avec certaines conditions accessoires qu'il est indispensable de préciser : la température initiale du mélange, son état d'agitation, le point d'inflammation et les dimensions du vase. Les chiffres donnés ici se rapportent à la température ordinaire, au mélange gazeux en repos, l'inflammation mise à la partie supérieure et à un diamètre du vase égal à 400^{mm}.

Température d'inflammation des mélanges gazeux.

(En commun avec Mallard.)

Les données précises sur la température à laquelle doivent être portés les divers mélanges gazeux pour s'enflammer faisaient presque entièrement défaut. Pour déterminer cette importante donnée physique, nous avons employé deux procédés d'expérimentation distincts. Quelquefois, nous avons fait simplement passer les mélanges dans un tube de porcelaine, dont la température était déterminée par un de mes couples thermo-électriques. Le plus souvent, nous nous sommes servi d'un pyromètre en porcelaine, chauffé à température constante dans un four Perrot. On y faisait le vide et l'on mesurait la température par le volume d'air qui le remplissait. On faisait le vide de nouveau et l'on remplissait l'appareil avec le mélange gazeux. On savait s'il y avait ou non inflammation, par la comparaison du volume du mélange avec celui de l'air introduit dans les mêmes conditions de température. Il y avait identité dans le cas de non-inflammation. Après quelques essais, on arrivait rapidement à comprendre la température d'inflammation entre deux nombres assez voisins. Nous avons ainsi obtenu les températures d'inflammation suivantes :

Hydrogène	555
Oxyde de carbone	650
Grisou	650

Ces nombres ne varient pas d'une façon appréciable avec les proportions relatives des gaz mêlés. L'addition d'un volume d'acide carbonique à un volume du mélange tonnant d'oxyde de carbone élève de 50° la température d'inflammation.

L'inflammation du mélange de grisou et d'air présente une particularité très importante qui avait jusqu'ici passé inaperçue.

Il y a un *retard considérable à l'inflammation* qui joue un rôle capital dans les divers procédés employés pour se défendre contre les explosions de grisou, notamment dans l'usage des explosifs. Je reviendrai ultérieurement sur les conséquences pratiques de ce fait. Il consiste essentiellement en ceci : des mélanges de grisou et d'air, chauffés au-dessus de leur température normale d'inflammation, ne s'allument qu'au bout d'un temps plus ou moins long qui peut atteindre dix secondes si la température est peu supérieure à 650°. A 1000°, ce retard atteint encore environ une seconde.

Vitesse de propagation de la combustion.

(En commun avec Mallard.)

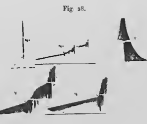
Les expériences ont été faites dans des tubes de diamètre suffisant pour que le refroidissement au voisinage des parois soit sans influence sur la vitesse de propagation. Ce diamètre suffisant a été déterminé en se servant successivement de tubes de diamètres croissants et cherchant à partir de quel diamètre la vitesse observée cesse d'augmenter. Nous avons reconnu que, dans tous les cas, ce résultat était atteint pour un diamètre de tube égal à dix fois celui qui s'oppose à toute propagation de la flamme. Cela conduit à employer, pour l'hydrogène et l'air, des tubes de plus de 5^{mm} de diamètre; pour le grisou et l'air, des tubes de 35^{mm}. On enregistrait automatiquement le passage de la flamme devant des repères placés à des distances connues; cet enregistrement était obtenu par des procédés variés, soit par la méthode photographique, soit par les tambours manométriques de M. le professeur

Marey, soit en utilisant la plus grande conductibilité de la flamme, qui permettait l'explosion d'une étincelle entre deux points placés à une distance convenable.

Nous avons constaté ainsi que la vitesse de propagation, d'abord uniforme, ne tarde pas à s'accélérer d'une façon très irrégulière, en même temps qu'il se produit dans le tube des vibrations énergiques. L'accélération et les vibrations sont d'autant plus grandes que la vitesse régulière du début est plus considérable. Les expériences ont été faites sur les mélanges gazeux d'hydrogène, oxyde de carbone, méthane (grisou), gaz d'éclairage avec l'air et l'oxygène; de sulfure de carbone avec l'air, l'oxygène et le bioxyde d'azote; d'hydrogène avec le chlore.

Au cours de ces expériences nous avons élucidé les conditions du développement spontané de l'onde explosive qui venait d'être découverte par MM. Berthelot et Vieille. L'emploi de la méthode photographique nous a permis d'assister en quelque sorte à tous les détails de la propagation de l'inflammation. Dans le mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote l'inflammation se propage d'abord avec une vitesse uniforme de $1^m,25$ par seconde. Au bout d'un temps plus ou moins long, les vibrations se produisent dans le gaz, faibles au début, mais avec une intensité rapidement croissante; enfin, à un moment donné, l'onde explosive se produit et le tube vole en éclats, en lais-

Fig. 28.



sant pourtant à l'impression photographique le temps de se produire d'une façon complète. Dans les mélanges à combustion rapide, comme celui de sulfure de carbone et d'oxygène où la vitesse initiale est de 20^m par seconde, le développement de l'onde explosive se produit

brusquement, sans être précédé de mouvements vibratoires notables, comme le montre la première des photographies reproduites à la page précédente (*fig.* 28).

Dans tous les cas l'onde explosive paraît prendre naissance lorsque la pression développée, tant par la réaction due à l'écoulement des produits brûlés que par les mouvements vibratoires, suffit à chauffer par compression les tranches non encore brûlées jusqu'à leur température d'inflammation. A partir de ce moment l'inflammation se propage avec la vitesse de l'onde sonore, considérablement accrue par la température du gaz dans lequel se fait cette propagation et par la pression énorme de l'onde qui produit, sur son passage, la combustion et se renforce continuellement par le fait même de cette combustion.

Pression explosive des mélanges gazeux.

(En commun avec M. Mallard.)

Pour ces expériences nous avons enregistré la pression développée par la combustion en vase clos des mélanges gazeux étudiés. Les résultats bruts doivent être corrigés pour tenir compte de l'influence du refroidissement qui se fait déjà sentir avant que la pression maximum soit atteinte. Cette correction se fait en extrapolant la loi du refroidissement qui pouvait être relevée sur les courbes enregistrées.

L'inflammation était produite, au centre d'un cylindre métallique, par une étincelle électrique.

A partir de ce moment, un style fixé à un manomètre Bourdon d'une construction spéciale enregistrait, sur un cylindre animé d'une rotation uniforme et rapide, la pression qui régnait à chaque instant à l'intérieur du cylindre. A cause de la brusquerie de la détonation, le déplacement du style était accompagné d'un mouvement vibratoire énergique qui servait à mesurer le temps, concurremment avec les vibrations d'un diapason. Au prix d'un travail long et minutieux on pouvait ainsi relever, sur la courbe inscrite, la loi des variations, avec le temps de la pression gazeuse dans l'intérieur du cylindre, à partir de l'instant précis de l'inflammation.

En prolongeant cette courbe jusqu'à l'ordonnée maxima on avait une correction certainement trop faible; en la prolongeant jusqu'à

l'ordonnée correspondant au début de la combustion on avait une correction certainement beaucoup trop forte; mais l'écart entre les deux pressions ainsi calculées n'était pas très grand, de telle sorte que la valeur moyenne donnait le résultat cherché avec une approximation de quelques centièmes. Nous avons étudié ainsi une centaine de mélanges gazeux; voici quelques chiffres se rapportant aux pressions les plus élevées que nous ayons observées :

	atm
$CO + O$	9,9
$H^2 + O$	9,0
$C^2Az^2 + O^2$	16,4
$H + Cl$	8,0

Vitesse de refroidissement des gaz.

(En commun avec M. Mallard.)

La connaissance des lois du refroidissement des gaz présente un grand intérêt pratique pour l'étude des moteurs à gaz. Nous avons profité des courbes que nous avions enregistrées au cours de la mesure des pressions pour faire l'étude complète de ces lois du refroidissement.

En traçant la courbe qui représente la diminution de la pression en fonction du temps, on constate que, dans la plupart des cas, elle suit une marche régulière depuis une certaine pression jusqu'aux pressions les plus basses. On en déduit aisément la loi qui lie la vitesse de refroidissement de la masse gazeuse à la température. Cette loi est représentée d'une façon générale par l'expression

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta + \left(b + \frac{c}{\varpi}\right)\theta^2.$$

θ est la température en degrés centigrades, t la température évaluée en secondes, ϖ_0 la pression en centimètres de mercure de la masse gazeuse à 0°; a, b, c des coefficients constants dont nous avons donné les valeurs pour les différents mélanges gazeux formés dans notre appareil après la combustion. L'expression est exacte depuis les températures les plus élevées jusqu'aux plus basses; nous avons montré qu'elle est d'accord avec les données connues sur la conductibilité des

gaz. Elle ne s'applique d'ailleurs qu'aux mélanges qui ne contiennent pas de gaz condensables, tels que la vapeur d'eau.

Lorsque le gaz est de la vapeur d'eau, nous avons montré que la vitesse de la chute de la pression est représentée par

$$\frac{d\varpi}{dt} = \left(2,95 + \frac{190}{\varpi_0}\right)(\varpi - p_0),$$

ϖ étant la pression variable; p_0 la pression de la vapeur qui sature l'enceinte à la température de 0°, ϖ_0 étant, comme précédemment, la pression qu'exercerait la vapeur d'eau si, sans la condenser, on la ramenait dans le même volume à 0°.

Lorsque le gaz est de l'acide chlorhydrique condensable dans l'eau de l'appareil, la vitesse de la chute de pression est représentée par l'expression

$$\frac{d\varpi}{dt} = \alpha(\varpi - p_0)\,e^{\beta(\varpi - p_0)}.$$

Lorsque le mélange gazeux renferme à la fois des gaz condensables et non condensables, la vitesse de la chute de pression est représentée correctement par une expression de la forme

$$\alpha g \frac{1}{\varpi - p_0}\frac{d\varpi}{dt} = a + b(\varpi - p).$$

La discussion des courbes de refroidissement relatives à l'acide carbonique nous a permis de reconnaître d'une façon très nette les températures au-dessous desquelles ce gaz cesse de présenter une dissociation notable, c'est-à-dire supérieure à quelques centièmes. Il se produit, en effet, à cette température limite, un changement complet dans la loi du refroidissement. Aux températures inférieures, cette loi est conforme aux formules qui viennent d'être rappelées; aux températures supérieures, le refroidissement est beaucoup plus lent, parce quo la chaleur dégagée par la combinaison progressive des gaz dissociés compense en partie la chaleur enlevée par les parois. Ces températures limites de dissociation varient avec la densité de la masse gazeuse. Pour une pression de 0m,50 de mercure à la température de 15°, la dissociation cesse d'être sensible au-dessous de 1800°.

Températures de combustion.

(En commun avec Mallard.)

La détermination des températures de combustion des flammes est particulièrement intéressante pour un grand nombre d'applications industrielles dans lesquelles on se propose l'utilisation de la chaleur de combustibles. Les mesures de pression que nous avons faites donnent, indépendamment de toute hypothèse, la mesure des températures des mélanges étudiés; elles permettent, comme on le montrera plus loin, de calculer indirectement la température de toutes les flammes qui ne renferment que les quatre éléments : carbone, hydrogène, oxygène et azote.

Les températures les plus élevées que nous avons observées dans la combustion en vase clos sont les suivantes :

$C^2Az^2 + O^2$	4190
$CO + O$	3300
$H + O$	3350
$Cl + H$	2430

Les températures de combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans l'air sont voisines de 2200°. La température la plus basse observée a été de 1250° dans les mélanges d'hydrogène et d'air au voisinage de la limite d'inflammabilité.

Chaleur spécifique des gaz aux températures élevées.

(En commun avec Mallard.)

La connaissance des températures de combustion d'un mélange gazeux dont on connaît déjà la chaleur de combustion permet, par une simple division, de calculer la chaleur spécifique moyenne de la masse gazeuse entre la température ambiante et celle de combustion. Ces résultats sont de beaucoup les plus importants parmi ceux auxquels ont conduit nos expériences. Les formules que nous avons données ont permis de résoudre un problème qui se présente à chaque

instant dans les applications industrielles et qui était resté jusque-là inabordable, celui qui consiste à calculer la température que l'on peut réaliser dans l'emploi d'un combustible ou d'un explosif donné.

Sur cette question des chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées, nos résultats ont été les suivants :

1° Jusqu'aux températures les plus élevées, les chaleurs spécifiques gazeuses à volume constant sont indépendantes de la pression.

2° Les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz parfaits (O^2, Az^2, H^2, CO, HCl) restent égales entre elles jusqu'aux températures les plus élevées. Pour HCl cependant, cette égalité n'a pu être constatée que jusqu'à 2400°, parce que, aux températures supérieures, il se dissocie.

3° Les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz parfaits augmentent, quoique très lentement, avec la température; celles du chlore, de la vapeur d'eau de l'acide carbonique augmentent plus rapidement, et nous avons donné la valeur numérique de cet accroissement.

Avant nos expériences, et bien que Regnault eût déjà constaté un accroissement notable de la chaleur spécifique de l'acide carbonique entre 0° et 200°, on croyait généralement que, les gaz se rapprochant de plus en plus aux températures élevées de l'état dit *parfait*, leur chaleur spécifique doit tendre vers une valeur fixe. Comme, d'autre part, les calculs faits, en partant des chaleurs spécifiques mesurées au voisinage de la température ordinaire, assignent aux températures de combustion des valeurs évidemment inacceptables, on attribuait à leur dissociation seule l'inexactitude de ces résultats du calcul. Nos recherches ont montré que l'influence de la dissociation, quoique réelle, est cependant loin de jouer le rôle le plus important; celui-ci doit être attribué, comme l'avait déjà soupçonné M. Berthelot, à l'accroissement que les chaleurs spécifiques subissent avec la température, accroissement considérable, puisque celle de l'acide carbonique fait plus que doubler entre 0° et 2000°.

Depuis l'achèvement de nos recherches sur ce sujet j'ai eu, à l'occasion de mon enseignement, à me préoccuper à nouveau de cette question des chaleurs spécifiques aux températures élevées. Par la discussion de nos anciennes expériences et leur rapprochement des expériences de Regnault et de Wiedmann, j'ai été amené à modifier

un peu la forme des expressions numériques des chaleurs spécifiques aux différentes températures que nous avions primitivement adoptées.

En premier lieu, j'ai réduit un peu le coefficient d'accroissement de la chaleur spécifique de la vapeur d'eau dans l'établissement duquel il n'avait pas été tenu compte de la dissociation possible de la vapeur d'eau à 3000°, dissociation que nos expériences ne pouvaient pas mettre en évidence. J'ai montré que l'on pouvait calculer cette dissociation en partant de la force électromotrice de la pile à gaz que, d'après mes expériences, j'avais estimée à 1 volt, nombre qui a été confirmé depuis par les expériences de M. L. Mond.

En second lieu, toutes les expériences sur l'accroissement des chaleurs spécifiques gazeuses montrent que celui-ci est d'autant plus grand que la valeur absolue de la chaleur spécifique est plus grand à la température ordinaire. Par conséquent, les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz vont en se rapprochant aux basses températures. On peut, sans dépasser les limites d'erreur possibles dans les expériences, les supposer toutes égales au zéro absolu avec la valeur commune 4,5, à volume constant, de telle sorte que j'ai finalement adopté les valeurs suivantes pour les chaleurs spécifiques moléculaires vraies à volume constant

$$c = \frac{\partial q}{dt},$$

Gaz parfaits...... $4,5 + 1,2\,\frac{t + 273}{1000}$

H^2O............ $4,5 + 5,6\,\frac{t + 273}{1000}$

CO^2............ $4,5 + 7,4\,\frac{t + 273}{1000}$

Sur la combustion de l'acétyléne.

L'importance que le gaz acétylène a prise depuis que M. Moissan a découvert un procédé industriel de fabrication du carbure de calcium m'a engagé à étudier les différentes particularités que présente la combustion de ce gaz.

Sa température d'inflammation est inférieure à celle des gaz com-

bustibles ordinaires : hydrogène, oxyde de carbone, méthane et leurs mélanges; elle est voisine de 500°.

Les limites extrêmes d'inflammabilité des mélanges de ce gaz avec l'air correspondent aux proportions de 2,8 comme limite inférieure et 65 comme limite supérieure. A partir de la proportion de 20 pour 100 la combustion se fait avec un abondant dépôt de charbon.

La vitesse de propagation de la combustion part de $0^m,10$ par seconde pour le mélange limite à 2,9 pour 100 d'acétylène, croît très rapidement jusqu'à la vitesse de 6^m pour la teneur de 10 pour 100, qui décroît très rapidement d'abord jusqu'à la vitesse de $0^m,40$ pour le mélange à 22 pour 100 d'acétylène, et ensuite très lentement jusqu'à la vitesse de $0^m,05$ pour le mélange à 64 pour 100 d'acétylène.

Le diamètre des tubes capable d'arrêter la propagation de l'inflammation dans les mélanges les plus combustibles d'acétylène et d'air est de $0^{mm},5$, c'est-à-dire à peu près le même que pour les mélanges d'hydrogène.

Grâce à la formation endothermique de l'acétylène, sa combustion pour oxyde de carbone développe une température beaucoup plus élevée que dans le cas des autres gaz carbonés. Ces températures, calculées au moyen de nos chaleurs spécifiques, sont égales à



Combustion avec l'air........................	2100°
Combustion avec l'oxygène.................	4000°

La combustion de l'acétylène permet donc d'obtenir des flammes très chaudes et absolument réductrices, qui ne pourraient être obtenues par aucun autre moyen. Cette propriété pourra être mise à profit pour l'analyse spectrale et pour la fusion des métaux oxydables.

DE L'UTILISATION DES COMBUSTIBLES.

A l'occasion de mon Cours de Chimie industrielle, j'ai été amené à m'occuper des conditions d'utilisation des combustibles, tant au point de vue de la production du travail mécanique que de la chaleur. Je n'ai rien publié de mes recherches sur ce sujet; elles sont seulement consignées dans les feuilles de mon cours et ont été utilisées par M. Euchene et par M. Damour pour des publications diverses qu'ils ont faites sur cette question.

Le premier point à résoudre est de déterminer la puissance réellement disponible dans un poids donné de combustible. On admet souvent que cette puissance, que l'on appelle encore *potentiel,* d'un combustible ou d'un explosif est mesurée par sa chaleur de combustion. C'est là une simple hypothèse qui est, en fait, peut-être à peu près exacte, mais dont on n'avait donné jusqu'ici aucune démonstration. Il est d'abord facile de prouver que cette hypothèse n'est pas exacte dans tous les cas. En l'appliquant à de la vapeur d'eau prise à 100° que l'on suppose condensée en eau à la même température, on trouverait, pour une molécule, soit 18^{gr}, une puissance de 4000^{kgm} en nombres ronds, tandis qu'elle n'est, en réalité, que de 310^{kgm}, c'est-à-dire treize fois moindre.

Pour connaître la puissance maximum que peut fournir la combustion, il faut calculer la puissance rendue disponible dans une suite d'opérations réversibles en partant du combustible froid et revenant aux produits de la combustion également froids. Dans le cas de la combustion du charbon, on possède des données suffisantes pour faire ce calcul, au moins d'une façon approchée. J'ai trouvé ainsi que cette puissance disponible était équivalente à 0,95 de la chaleur de combustion, nombre qui ne diffère de l'unité que d'une quantité inférieure aux incertitudes du calcul. L'hypothèse habituelle que la chaleur de com-

bustion donne la mesure de la puissance disponible est donc acceptable dans le cas des combustibles usuels.

Par la même méthode j'ai calculé les pertes de puissance résultant des opérations irréversibles qui accompagnent l'emploi des combustibles, entre autres la combustion au contact de l'air et l'échange direct de la chaleur entre les produits de la combustion et les corps plus froids qu'ils échauffent.

Les produits de la combustion, en leur attribuant une température de 2000°, ce qui serait le cas d'une combustion sans excès d'air effectuée dans une enceinte à parois athermanes, ne renferment plus que les 0,80 de la puissance initialement disponible dans le combustible.

Une chaudière à vapeur, à 200°, qui aurait reçu toute la chaleur que les produits des combustions précédentes peuvent lui céder, renfermerait 0,40 de la puissance initialement disponible par le combustible.

Ces chiffres ne sont que des maxima qui s'éloignent beaucoup de la réalité, en raison, d'une part, de la nécessité d'employer un excès d'air dans la combustion et, d'autre part, des pertes de chaleur par les parois.

Pour améliorer l'utilisation des combustibles il faut tâcher de rendre réversibles les diverses opérations que comporte leur mise en œuvre, ou tout au moins se rapprocher autant que possible de cette condition. Trois procédés ont été proposés, dans ce but, depuis longtemps déjà :

1° Utiliser le charbon dans une pile électrique, ce qui serait une solution parfaite et donnerait des rendements mécaniques de cinq à dix fois supérieurs à ce qu'ils sont aujourd'hui. Si les essais faits dans ce sens n'ont pas encore abouti, il n'y a cependant aucun motif de désespérer du succès.

2° Pour les chauffages à basse température, celui des appartements par exemple, Lord Kelvin a préconisé l'emploi de moteurs à air. Malgré son mérite théorique ce procédé ne peut être économique.

3° Pour le chauffage des fours métallurgiques à températures élevées, W. Siemens a préconisé le système de la récupération qui a complètement transformé les industries minérales les plus importantes.

J'ai fourni les éléments nécessaires pour calculer d'une façon precise, ce qui n'avait pu être fait jusqu'ici, les divers facteurs de l'économie de combustible réalisée dans les fours Siemens. On ne connaissait que le résultat brut fourni par la pesée du combustible brûlé.

Les données indispensables pour une étude approfondie du phénomène sont le *pouvoir calorifique des combustibles, les températures du four* et *la chaleur spécifique des fumées*, sur lesquels on ne possédait que des estimations tout à fait incertaines.

Les pouvoirs calorifiques ont été déterminés à mon laboratoire, et sous ma direction, par M. Malher, en employant la méthode de la bombe calorimétrique de MM. Berthelot et Vieille.

Les températures des fours industriels sont connues par mes mesures personnelles, et ont depuis été vérifiées, à maintes reprises, en employant toujours mes procédés de mesure des températures élevées.

Les chaleurs spécifiques des fumées ont été déduites des expériences que Mallard et moi avons faites sur la combustion des mélanges gazeux.

Pour faire usage de ces données dans l'étude d'un four métallurgique ou d'une quelconque de ses parties (gazogène, laboratoire, récupérateurs), on écrit que la somme des quantités de chaleur dégagées par un certain poids de matières qui y circulent (fumées, air, matières élaborées, etc.) est nulle après retour à l'état initial, c'est-à-dire à l'état où elles se trouvent au moment où elles entrent dans l'appareil considéré. On a ainsi une relation entre la chaleur utilisée dans l'appareil étudié et différentes autres quantités de chaleur connues par les mesures précédemment rappelées.

EXPLOSIFS.

(En commun avec Mallard.)

Explosifs de sûreté à l'azotate d'ammoniaque.

Pendant longtemps, la majeure partie des accidents de grisou a ete occasionnée par le tirage des coups de mines. Des expériences exécutées sous les auspices de la Commission des substances explosives, avec la collaboration de M. Bruneau, ingénieur des poudres et salpêtres, nous ont permis de trouver des explosifs capables de détoner sans allumer le grisou. Leur emploi est aujourd'hui obligatoire dans toutes les mines à grisou en France; leur consommation annuelle est d'environ 500000^{kg}; leur emploi commence à se répandre à l'étranger.

Nos expériences ont d'abord établi que la poudre noire et, plus généralement, tous les explosifs déflagrants allumaient infailliblement les mélanges grisouteux, quelles que soient les précautions prises dans leur emploi. Les explosifs détonants seuls peuvent, dans des conditions que nous avons définies, ne pas allumer le grisou. Au nombre de ces conditions, les deux plus importantes sont la masse relative du bourrage et la température de combustion de l'explosif. Pour abaisser cette température, nous avons utilisé un explosif nouveau, l'azotate d'ammoniaque, dont la propriété de détoner n'était pas connue avant nos recherches. Ce corps était déjà employé comme comburant dans la confection des poudres, au même titre que l'azotate de potasse. On savait, par les travaux de M. Berthelot, qu'il appartenait à la famille générale des explosifs en raison de sa chaleur élevée de décomposition, mais on ne s'était pas rendu compte que, pour réaliser pratiquement sa détonation, il suffisait du contact d'une petite quantité d'un explosif brisant proprement dit; on n'aurait pas eu l'idée de l'employer concurremment avec des explosifs à excès d'oxygène, tels que la nitroglycérine.

Ces explosifs, depuis qu'ils sont en usage, n'ont pas provoqué un seul accident de grisou.

Calcul de la puissance des explosifs.

Parallèlement à ces recherches expérimentales, j'ai, avec Mallard, fait quelques études théoriques de nature à préciser le rôle des explosifs de mines. Nous avons montré que la sécurité des explosifs détonants résultait de la rapidité de leur détente ; nous avons calculé le refroidissement produit et montré que la température tombait en quelques millièmes de seconde de 2000° et plus à la température ambiante. Ce fait, rapproché du retard à l'inflammation du grisou que nous avions observé antérieurement, donne l'explication complète de la sécurité possible des explosifs détonants.

Nous avons, d'autre part, donné le moyen de calculer la puissance d'un explosif en partant de sa composition chimique et de sa chaleur de décomposition.

La formule connue d'Abel, $P = \frac{f\Delta}{1-\alpha\Delta}$, qui donne la pression en fonction de la densité de chargement, renferme deux paramètres indéterminés f et α que l'on calculait avant nos recherches en mesurant deux pressions explosives P, correspondant à deux densités de chargement Δ différentes. Nous avons donné le moyen de calculer *a priori* les deux paramètres f et α, en remarquant que la formule d'Abel se confond avec l'équation des fluides de van der Waals, dont le second terme devient négligeable aux températures élevées développées par les explosifs. Dans ces conditions, les deux paramètres représentent :

α le covolume des gaz augmenté du volume total des corps non gazeux. Le covolume est égal au $\frac{1}{1000}$ du volume des gaz mesuré à 0° et 760^{mm}.

f est, à un coefficient près connu, égal à la température absolue des produits de la détonation.

Nous avons donné le moyen de calculer cette température de détonation, ce qu'on n'avait pu faire jusque-là. Pour cela, nous avons suivi la marche suivante :

1° Nous avons démontré que la dissociation n'intervenait pas pour

limiter la température de détonation des explosifs. Pour cela, nous sommes partis de nos expériences antérieures sur la combustion des mélanges gazeux et avons calculé la suite des pressions et températures correspondantes pour lesquelles la dissociation est négligeable, en nous servant de la formule générale de l'équilibre isochimique déduite par l'un de nous des principes de la Thermodynamique.

2° Nous avons démontré que, dans tous les cas où le second terme de l'équation de Van der Waals est négligeable, la chaleur spécifique des gaz est indépendante de la pression. On pouvait donc, dans les calculs relatifs aux explosifs, employer les chaleurs spécifiques que nous avions antérieurement déduites de nos expériences sur la combustion des mélanges gazeux au voisinage de la pression ordinaire.

Les pressions ainsi calculées *a priori* sont d'accord dans les limites d'erreur des expériences, avec les résultats des mesures directes. Ces formules, que nous avions établies exclusivement en vue du calcul des explosifs de mines, ont été depuis étendues aux explosifs de guerre en Angleterre avec les coefficients numériques mêmes que nous avons donnés; en France, plus récemment, avec une légère modification du second paramètre de notre formule des chaleurs spécifiques.

ÉTUDES SUR LE GRISOU.

En dehors des recherches scientifiques sur la combustion du grisou, rappelées plus haut, j'ai, soit en collaboration avec Mallard, soit seul, étudié différentes questions d'ordre pratique se rattachant à la sécurité des mines de houille.

Étude sur les lampes de mines.

(En commun avec Mallard.)

Nous avons spécialement étudié l'influence de la vitesse des courants gazeux sur la sécurité des lampes de mines. Nos recherches ont servi de base à la réglementation actuelle des lampes de sûreté dans les mines françaises.

Nous avons également expérimenté quelques lampes électriques portatives, proposées pour les mines, et prouvé leur sécurité même en cas de rupture de l'ampoule.

Étude sur les indicateurs de grisou.

(En commun avec Mallard.)

Comme conclusion d'une étude d'ensemble sur les indicateurs du grisou nous avons recommandé, en premier lieu, l'emploi des flammes peu éclairantes d'alcool et d'hydrogène; en second lieu, l'adjonction d'écrans destinés à masquer la flamme proprement dite de la lampe, afin de rendre l'auréole plus visible. Ces principes sont aujourd'hui appliqués dans les deux indicateurs de grisou les plus employés : la lampe à alcool de M. Chesneau et la lampe à hydrogène de M. Clowes.

Étude sur l'inflammation des poussières de houille.

(En commun avec Mallard.)

La combustion des poussières de houille qui accompagne toute explosion de grisou avait conduit quelques ingénieurs à supposer que ces poussières peuvent à elles seules occasionner de véritables explosions comme le font la farine, et mieux encore le lycopode. On en était arrivé à accorder une attention prépondérante aux précautions dirigées contre les poussières et à négliger le grisou. Par des recherches expérimentales prolongées et par une étude détaillée des accidents attribués aux poussières, nous avons montré que le grisou était le seul ennemi réellement dangereux vers lequel devaient converger toutes les mesures de sécurité. Le rôle normal des poussières est d'aggraver les accidents de grisou; hors de là leur danger, sans être tout à fait nul, est du moins pratiquement insignifiant.

Étude sur l'inflammation du grisou par les étincelles.

(En commun avec Mallard.)

On avait à maintes reprises annoncé que les étincelles un peu fortes obtenues par le choc du fer sur une pierre dure était capable d'allumer le grisou. Nous avons reconnu que cela était bien exact pour le gaz d'éclairage qui, en fait, avait seul été expérimenté jusque-là, mais tout à fait erroné pour le grisou. Non seulement les étincelles provenant du choc du pic sur les pierres les plus dures n'ont jamais provoqué l'inflammation du grisou, mais encore les gerbes d'étincelles obtenues par le frottement d'une barre de fer sur une meule d'émeri tournant à grande vitesse sont restées inoffensives.

Influence des variations barométriques sur les explosions de grisou.

Des statistiques et des calculs fantaisistes avaient conduit à attribuer aux baisses brusques du baromètre une part prépondérante dans les explosions de grisou. J'ai réduit à néant ce préjugé en montrant que les calculs théoriques avaient été faussés par une erreur de vir-

gule qui décuplait l'importance réelle des baisses barométriques, et que la statistique donnait, en réalité, une même proportion d'accidents pendant les jours de hausse et pendant les jours de baisse du baromètre.

Sur le dosage de petites quantités de grisou.

J'ai étudié des appareils qui permettent de faire les dosages du grisou contenu dans l'air, avec une très grande précision, à $\frac{1}{1000}$ près du volume total du mélange gazeux. Ils sont en même temps assez

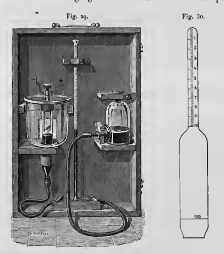


Fig. 29.

Fig. 30.

simples pour être mis entre les mains d'employés étrangers à toute éducation scientifique. Ces appareils sont en usage, soit l'un, soit l'autre, dans toutes les mines à grisou en France.

Le plus simple, et aussi le plus employé, met à profit un principe dû à un ingénieur américain, M. Shaw (*fig.* 29), le principe des limites

d'inflammabilité dont son auteur n'avait pas su tirer parti. L'appareil, extrêmement coûteux, qu'il avait proposé donnait des résultats peu précis et exigeait des volumes énormes de gaz, une cinquantaine de litres environ. Je suis arrivé, en partant du même principe, à obtenir la précision du $\frac{1}{1000}$ au moyen d'une petite burette en verre coûtant quelques francs et n'exigeant au plus qu'un litre de mélange gazeux.

Le second appareil (*fig.* 30) que j'ai étudié dérive de celui de M. Coquillion, au moins quant à son principe. Le grisou est brûlé au contact d'un fil métallique incandescent, chauffé par un courant électrique, mais les dispositions expérimentales sont toutes différentes et ont permis de décupler la précision de cet appareil. Les principales différences résultent de la substitution du fil de platine au fil de palladium; des mesures de pression aux mesures de volume; de l'emploi du mercure à celui de l'eau, et surtout de la possibilité de mesurer très exactement les variations inévitables de température de la masse gazeuse.

LISTE DES MÉMOIRES.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

1874.

T. LXXVIII, p. 1046. — Dialyse du silico-aluminate de soude.

1876.

T. LXXXII, p. 1057. — Sur l'origine du nerf dans le fer puddlé.

1877.

T. LXXXIV, p. 390. — Sur les sels des chotts algériens.

1878.

T. LXXXVII, p. 1024. — Procédé pour mesurer avec précision les variations de niveau d'une surface liquide.

1879.

T. LXXXVIII, p. 749 (en commun avec M. Mallard). — Sur la constatation de la présence du grisou dans l'atmosphère des mines.

1880.

T. XCI, p. 825 (en commun avec M. Mallard). — Sur la température d'inflammation des mélanges gazeux.

1881.

T. XCII, p. 931 et 972. — Production d'un silicate de baryte hydraté en cristaux.

T. XCIII, p. 145 (en commun avec M. Mallard). — Sur la vitesse de propagation de l'explosion dans les mélanges gazeux combustibles.

T. XCIII, p. 962 (en commun avec M. Mallard). — Sur la vitesse de refroidissement des gaz aux températures élevées.

T. XCIII, p. 1014 (en commun avec M. Mallard). — Sur les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées.

T. XCIII, p. 1076 (en commun avec M. Mallard). — Sur la température de combustion et sur la dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

1882.

T. CXIV, p. 867. — Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise.

T. XCV, p. 599 (en collaboration avec M. Mallard). — Sur la nature des mouvements vibratoires qui accompagnent la propagation de la flamme dans les mélanges gazeux combustibles.

T. XCV, p. 1352 (en commun avec M. Mallard). — Sur les pressions instantanées produites pendant la combustion des mélanges gazeux.

1883.

T. XCVI, p. 255. — Sur la silice hydraulique.

Id., p. 715. — Sur le mécanisme de la prise du plâtre.

Id., p. 1056. — Applications des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement de quelques ciments et mastics.

T. XCVI, p. 1668. — Sur la cuisson du plâtre.

T. XCVII, p. 102 (en commun avec M. Mallard). — Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent.

T. XCVII, p. 1510. — Sur un chlorosilicate de chaux.

1884.

T. XCVIII, p. 675. — Sur les lois de la décomposition des sels par l'eau.

Id., p. 813. — Sur la décomposition par l'eau des combinaisons du chlorure cuivreux avec le chlorure de potassium et l'acide chlorhydrique.

T. CXIX, p. 157 (en commun avec M. Mallard). — Sur la variation avec la pression de la température à laquelle se produit la transformation de l'iodure d'argent.

T. XCIX, p. 276. — Sur quelques combinaisons formées par les sels haloïdes avec les sels oxygénés du même métal.

T. XCIX, p. 786. — Sur un énoncé des lois des équilibres chimiques.

Id., p. 1074. — Sur la dissociation de l'hydrate de chlore.

1885.

T. C, p. 50. — Sur les lois de la dissolution.

Id., p. 737. — Sur les lois de la décomposition des sels par l'eau.

T. CI, p. 1005. — Sur les lois numériques des équilibres chimiques.

Id., p. 1484. — Application des lois numériques des équilibres chimiques à la dissociation de l'hydrate de chlore.

1886.

T. CII, p. 819. — Sur la variation produite par une élévation de température dans la force électromotrice des couples thermo-électriques.

T. CII, p. 917. — Sur la thermo-électricité de l'iodure d'argent.

Id., p. 1243. — Sur la dissociation du carbonate de chaux.

Id., p. 1388. — Du principe d'équivalence dans les phénomènes d'équilibres chimiques.

T. CIII, p. 255. — Sur les lois numériques des équilibres chimiques.

1887.

T. CIV, p. 356. — Le principe du travail maximum et la loi des équilibres chimiques.

T. CIV, p. 679. — Sur les lois de la dissolution. — Réponse à MM. Chancel et Parmentier.

T. CIV, p. 1443. — De l'action de la chaleur sur les argiles.

Id., p. 1517. — Sur la constitution des argiles.

Id., p. 1780. — Sur les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux.

1888.

T. CVI, p. 355, 598, 637 et 1008. — Sur les équilibres chimiques.

T. CVII, p. 96 (en commun avec M. Mallard). — Sur les procédés de tirage des coups de mine dans les mines à grisou.

T. CVII, p. 862. — Sur la détermination des coefficients de dilatation aux températures élevées.

1889.

T. CVIII, p. 565, 801 et 1015. — Sur la solubilité des sels.

Id., p. 1046. — Sur la dilatation du quartz.

Id., p. 1096. — Sur la dilatation des métaux aux températures élevées.

T. CIX, p. 264. — Sur la polarisation rotatoire du quartz.

Id., p. 664. — Sur l'équilibre de partage de l'hydrogène entre le chlore et l'oxygène.

1890.

T. CX, p. 283. — Sur la résistance électrique du fer et de ses alliages.

Id., p. 399 (en commun avec M. Mallard). — Sur la variation de réfringence du quartz, de la barytine et du disthène.

T. CXI, p. 123. — Sur la dilatation de la silice.

T. CXI, p. 445. — Sur la résistance électrique des métaux.

1891.

T. CXII, p. 40. — Influence de la trempe sur la résistance électrique de l'acier.

T. CXIII, p. 370. — Sur des essais de reproduction des roches acides.

Id., p. 1034. — Sur les borates métalliques.

1892.

T. CXIV, p. 62. — Sur la théorie du regel.

Id., p. 214. — Sur la mesure optique des températures élevées.

Id., p. 470. — Sur les températures développées dans les foyers industriels.

Id., p. 737. — Sur la température du Soleil.

T. CXV, p. 124. — Sur quelques médicaments ferrugineux.

Id., p. 167. — Sur le principe du travail maximum.

Id., p. 654. — Sur la dissociation du bioxyde de baryum.

Id., p. 817 et 1009. — Sur la fusion du carbonate de chaux.

1893.

T. CXVI, p. 390. — Sur la chaleur de formation de l'aragonite.

Id., p. 1051. — Remarques sur la chaleur spécifique du carbone.

Id., p. 1504. — Sur le troisième principe de l'Énergétique.

T. CXVII, p. 109. — Sur la dissociation du plombate de chaux.

1894.

T. CXVIII, p. 262. — Sur la constitution des calcaires marneux.

Id., p. 350. — Sur la fusibilité des mélanges salins isomorphes.

Id., p. 415. — Sur quelques carbonates doubles alcalins, alcalino-terreux.

Id., p. 638. — Sur la loi générale de solubilité des corps normaux.

Id., p. 709. — Sur la solubilité mutuelle des sels.

Id., p. 800. — Sur la fusibilité des mélanges de sels.

T. CXIX, p. 272. — Sur l'acier manganèse.

1895.

T. CXX, p. 623. — Sur la chaleur de formation de quelques composés du fer.

Id., p. 835. — Sur les combinaisons définies des alliages métalliques.

Id., p. 1050. — Sur la combinaison définie des alliages cuivre-aluminium.

T. CXXI, p. 323. — Sur quelques points de fusion et d'ébullition.

Id., p. 1114. — Sur la combustion de l'acétylène.

1896.

T. CXXII, p. 80. — Sur la chaleur de formation de quelques composés du manganèse.

T. CXXIII, p. 593. — Sur quelques particularités des courbes de solubilité.

Id., p. 746. — Sur quelques cas anormaux de solubilité.

1897.

T. CXXIV, p. 1091. — Sur le borate de lithium.

Annales des Mines.

7e Série, t. VI, p. 216. — Notes recueillies pendant un voyage en Belgique sur la fabrication des fontes manganésées et phosphoreuses et sur leur emploi pour la fabrication du fer à fin grain.

7e Série, t. XIX, p. 186 (en commun avec Mallard). — Sur les procédés propres à déceler la présence du grisou dans l'atmosphère des mines.

8e Série, t. I, p. 5 (en commun avec Mallard). — Du rôle des poussières de houille dans les accidents des mines.

8e Série, t. III, p. 41 (en commun avec Mallard). — Note sur l'indicateur du grisou de M. Liveing.

Id., p. 35 (en commun avec Mallard). — Sur les lampes de sûreté, à propos des récentes expériences de M. Marsault.

8e Série, t. IV, p. 274 (en commun avec Mallard). — Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs.

8e Série, t. IX, p. 638 (en commun avec Mallard). — Sur les travaux de la Commission prussienne du grisou.

8e Série, t. XI, p. 345. — Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques.

8e Série, t. XIII, p. 157. — Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques.

Mars-avril 1891. — Sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité.

Octobre 1892. — Sur le dosage du grisou par combustion.

Octobre 1893. — Procédés d'essai des matériaux hydrauliques.

Février 1897. — Recherches sur la dissolution.

PUBLICATIONS DIVERSES.

Revue scientifique, 6 janvier 1877. — La mer intérieure.

Id., 19 novembre 1887. — De l'identité des lois de l'équilibre dans les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques.

Revue de Géologie, 1877-1878. — Analyses de roches sahariennes.

Id. — Composition des cendres de quelques végétaux sahariens.

Pièces annexes de la Commission du Grisou, t. II, p. 104. — Appareils anémométriques nouveaux.

Id., t. I, p. 98. — Influence des variations barométriques sur le dégagement du grisou dans les mines de houille.

Id., t. I, p. 54 (en commun avec M. Mallard). — Recherches expérimentales sur les lampes de sûreté.

Bulletin de la Société chimique, t. XLVII, p. 300 et 369. — Sur la détermination de quelques points de fusion et de décomposition aux températures élevées.

Id., p. 482. — Sur les chaleurs latentes de dissociation.

Id., p. 739. — Sur la réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur le cuivre en l'absence de l'air.

Id., t. XLVIII, p. 161. — Sur la chaleur spécifique moléculaire des vapeurs.

Id., p. 342. — Sur l'oxydation directe de l'argent.

Id., 1897. — Borates de lithium.

Id. — Dissociation du minium.

Id. — Étude des impuretés du carbure de calcium.

Journal de Physique, 2e série, t. VI, janvier 1887. — Sur la mesure des températures élevées, par les couples thermo-électriques.

Id., 1891. — Différents états moléculaires des métaux d'après leur conductibilité électrique.

Id., 1892. — Mesure optique des températures élevées.

Revue générale des Sciences, octobre 1890. — Le grisou et ses accidents.

Id., février-mars 1891 (en commun avec M. Mouret). — Les équilibres chimiques.

Id., janvier 1894. — La constitution chimique des produits hydrauliques.

Id., juin 1895. — Les alliages métalliques.

Id., janvier 1897. — État actuel des théories de la trempe de l'acier.

Bulletin de la Société technique de l'industrie du gaz, 1889. — Mesures pyrométriques.

Congrès des Mines et de la Métallurgie, 1889. — Rapport sur les lampes de sûreté.

Annales de Chimie et de Physique, juillet 1893. — Sur le dosage de petites quantités de gaz combustible mêlées à l'air.

Encyclopédie Léauté. — Le grisou.

Industrie électrique, avril 1892. — Pyromètre optique.

Bulletin de la Société d'Encouragement. — Sur les températures développées dans les foyers industriels.

24898 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.